ZUM MECHANISMUS DER HYDROLYSE VON DICHLORO-BIS-(2,2'-BIPYRIDYL)-RUTHENIUM(III)

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Walter Holenstein

aus Kirchberg (SG)

Basel 1971

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546026_0068

ZUM MECHANISMUS DER HYDROLYSE VON DICHLORO-BIS-(2,2'-BIPYRIDYL)-RUTHENIUM(III)

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Walter Holenstein

aus Kirchberg (SG)

Basel 1971

Genehmigt von der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

auf Antrag der Herren

Prof. Dr. S. Fallab

und

PD. Dr. H. Sigel

Basel, den 18. Juni 1971

Prof. Dr. H. P. Laubscher

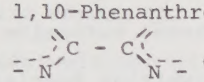
Dekan

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsübersicht

1.	Einleitung	1
2.	Problemstellung	7
3.	Synthesen	8
3.1.	Di-kalium-hexa-chloro-ruthenat(IV)	8
3.2.	Oxalato-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(II)	10
3.3.	Dichloro-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-chlorid	11
4.	Experimentelle Ergebnisse	12
4.1.	pH - Stat Messungen	12
4.1.1.	Ligandaustausch-Anfangsgeschwindigkeit in Funktion des pH	13
4.1.2.	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	18
4.1.3.	Hydroxidionenaufnahme in Funktion des pH	20
4.2.	Bestimmung der dissoziierten Chloridionen	22
4.3.	Titration des Hydrolysenproduktes mit Natronlauge	27
4.4.	Spektren	28
4.4.1.	Oxalato-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(II)	28
4.4.2.	Dichloro-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-chlorid	30
4.4.3.	Einfluss der Verdünnung auf das Hydrolysenprodukt	30
4.4.4.	Einfluss des pH auf das Hydrolysenprodukt	37
5.	Diskussion	44
6.	Zusammenfassung	54
7.	Literatur	55
8.	curriculum vitae	57

1. Einleitung

2,2'-Bipyridyl und 1,10-Phenanthrolin, wie auch andere die aromatische Gruppe  enthaltende Moleküle sind in der Komplexchemie vielverwendete Liganden (1,2). Sie geben mit zahlreichen Metallionen stabile, meist farbige Chelate. 2,2'-Bipyridyl liegt coplanar vor, wobei die Stickstoffatome, solange sie nicht an ein Zentralatom koordiniert sind, zueinander in trans-Stellung stehen (1). Das 2,2'-Bipyridyl und das 1,10-Phenanthrolin bilden mit Metallionen Fünferringe. Die Isomeren 2,3'-, 2,4'-, 4,4'-Bipyridyl und 1,7-, 4,7-Phenanthrolin bilden höchstens Komplexe wie Pyridin als einzähnige Liganden (1).

Der 2,2'-Bipyridylligand bewirkt im allgemeinen eine Erhöhung des Redoxpotentials. Durch die delokalisierten π-Orbitale im aromatischen Ringsystem werden die tiefen Oxidationsstufen stabilisiert. So sind zum Beispiel von Vanadium die Tris-bipyridylkomplexe des V^{2+}, V^{+}, V^{o} und V^{-} isoliert worden (2). Die Tris-bipyridylkomplexe des Vanadium(-1), Chrom(0) und Eisen(+2) sind isoelektronisch, haben die Elektronenkonfiguration $3d^6$, sie sind diamagnetisch und binden die Ligandstickstoffe oktaedrisch mit den $3d^2 4sp^3$ - Hybridorbitalen. Auch die mit Tris-bipyridyl-eisen(III) isoelektronische Reihe des Titan(-1), Vanadium(0) und Chrom(+1) konnte nachgewiesen werden (2). Andererseits vermag der 2,2'-Bipyridylligand in einzelnen Fällen mit der σ-Donorbindung die höhern Oxidationsstufen eines Zentralatomes zu stabilisieren. Als Beispiel erwähnen

wir das zweifach positive Bis-2,2'-bipyridyl-silber(II)-ion (2).

Die Elemente der Eisentriade: Eisen, Ruthenium und Osmium bilden mit Bipyridyl zwei- und dreiwertige Komplexkationen von grosser Stabilität. Der Tris-2,2'-bipyridyl-eisen(II)-komplex ist durch die Ligandfeldstabilisation besonders begünstigt. Die Komplexbildungskonstante K_3 (für den 1:3-Komplex) ist bedeutend grösser als K_2 und K_1 (2). Der Tris-bipyridylkomplex ist diamagnetisch, währenddem der Dichloro-bis-2,2'-bipyridyl-eisen(II)-komplex paramagnetisch ist, entsprechend vier ungepaarten Elektronen (2). Beim dreiwertigen Eisen sind der Tris-bipyridylkomplex, Dicyano-bis-bipyridyl-eisen(III) und Tetracyano-bipyridyl-eisen(III) magnetisch anomal, die analogen Chlorokomplexe hingegen sind magnetisch normal (2). Zugabe von 1,10-Phenanthrolin zu Eisen(III)-lösung führt zu einem braunen binuklearen Salz der Formel $[Fe(phen)_2OH]_2X_4$ und folgender Komplexstruktur (1): $\left[(phen)_2\ Fe\begin{matrix}\diagup OH\diagdown\\ \diagdown OH\diagup\end{matrix}Fe\ (phen)_2\right]^{4+}$.

Die Lösung dieses Salzes ist schwach sauer, die Titration mit Natronlauge zeigt, dass die beiden an den Sauerstoffbrücken gebundenen Protonen stufenweise dissoziieren mit den pK-Werten 4,3 und 6,4 (3). Mit einer Untersuchung über die magnetische Suszeptibilität wurde eine Wechselwirkung der Elektronenwolken beider Eisenionen ausgeschlossen (4).

Eine Reihe von Mono-, Bis- und Tris-bipyridyl und -phenanthrolinkomplexen ist vom zwei- und dreiwertigen Ruthenium bekannt. Diese Chelate begünstigen auch hier besonders die tiefen Oxi-

dationsstufen. Vom vierwertigen Ruthenium ist nur der 1 : 1 - Komplex als Tetrachloro-bipyridyl- und -phenanthrolin-ruthenium(IV) dargestellt worden (5). Andererseits sind die analogen Komplexe des zweiwertigen Ruthenium zu wenig stabil, um isoliert werden zu können. Sie werden an der Luft sofort oxidiert. Der 1 : 3 - Komplex des dreiwertigen Ruthenium mit Bipyridyl wurde hergestellt, konnte aber im Gegensatz zum entsprechenden Phenanthrolinkomplex nicht isoliert werden. Es wurden mit diesem Komplex sehr schnelle Elektrontransferreaktionen untersucht (6). Der Einfluss verschiedener Substituenten am 1,10-Phenanthrolin auf das Redoxpotential der Tris-phenanthrolin-metallkomplexe ist ebenfalls untersucht worden (7).

Besonderes praktisches Interesse richtet sich auf die Lumineszenzeffekte des Tris-bipyridyl-ruthenium(III)-komplexions (8), des Tris-bipyridyl-ruthenium(II)-dichlorid (9,10), des Dicyano-bis-bipyridyl-ruthenium(II) (11) und verschiedener substituierter Tris-phenanthrolin-ruthenium(III)-komplexe (8). Auch bei den andern Platinmetallkomplexen, sowie solchen von Kobalt wurden ähnliche Erscheinungen beobachtet.

Die asymmetrische Synthese der Tris-bipyridyl-ruthenium(II)-, Tris-phenanthrolin-ruthenium(II)- und Tris-bipyridyl-osmium-(II)-komplexionen ist mit Sucrose oder d-Tartrationen möglich (12). Beim Ruthenium wurden 63 % des Laevo- und 37 % des Dextroisomeren, beim Osmium 70 % Laevo und 30 % Dextro erhalten.

Von den Mono- und Bis-chelaten ist bekannt, dass die zweizäh-

nigen Liganden fest gebunden sind, die Liganden der andern Koordinationsstellen des Rutheniums aber leicht ersetzbar sind. Eine Disproportionierung in den Tris-, bezw. Mono-chelat ist im Unterschied zu den Eisenkomplexen nicht feststellbar. Die roten Mono- und blauen Bis-chelate des Eisen(II) disproportionieren in wässriger Lösung schnell (5). Der stufenweise Ligandaustausch des Tetra-chloro-phenanthrolin-ruthenium(III)-ions mit Wasser, Hydroxid, Ammoniak, Oxalat, Acetylaceton, Aethylendiamin, Pyridin und 2,2',2''-Terpyridin wurde von qualitativen und präparativen Gesichtspunkten aus untersucht (5), ohne jedoch kinetische Daten dafür zu bestimmen. In Wasser wurde mit Leitfähigkeitsmessungen langsame (5 Tage) basische Hydrolyse dieser Partikel beobachtet. Die sich aus verdünnter Schwefelsäure nach zwei Tagen abscheidenden braunen Kristalle wurden mit $\left[Ru(phen)Cl_2(OH_2)_2\right]\left[Ru(phen)Cl_4\right]$ bezeichnet, wobei uns gemäss den angegebenen Daten Trichloro-aquo-phenanthrolin-ruthenium(III) nicht ganz ausgeschlossen erscheint. Durch mehrmaliges Eindampfen von $H\left[Ru(bipy)Cl_4\right]$ wurde das in Methanol lösliche $\left[Ru(bipy)Cl_3(OH_2)\right]$ und ein wahrscheinlich dimeres $\left[Ru(bipy)Cl_3\right]_2$ erhalten. Weiterhin wiederholtes Eindampfen führte zu einem möglicherweise diol-verbrückten $\left[Ru(bipy)Cl_2OH\right]_2$, welches sich langsam in Wasser zum $\left[Ru(bipy)Cl_2OH(OH_2)\right]$ löste. Der $\left[Ru^{IV}(bipy)Cl_4\right]$ - Komplex hydrolysiert in heissem Wasser und führt nach häufigem Eindampfen zu einem Produkt, dessen Elementaranalyse auf das dioxoverbrückte $\left[Ru(bipy)Cl_2O\right]_2$ schliessen lässt (5).

Für die Bis-phenthrolin- und Bis-bipyridylkomplexe wurden

ähnliche Ligandsubstitution Reaktionen untersucht (13). Das in kattem Wasser unlösliche Dichloro-bis-1,10-phenanthrolin-ruthenium(II) unterliegt in heissem Wasser einem schnellen Ligandaustausch. Es konnte das Chloro-aquo-bis-1,10-phenanthrolin-ruthenium(II)-perchlorat-monohydrat isoliert werden. Das zweite Chlorid wird langsamer ersetzt. Mit Silbernitrat wird diese zweite Stufe beschleunigt, führt aber infolge Oxidation durch das Silberion zum tiefrünen Dichloro-bis-phenanthrolin-ruthenium(III)-ion. Mit Natriumperchlorat lässt sich daraus ein paramagnetischer Komplex der Zusammensetzung $Ru(phen)_2OH(ClO_4)_2(H_2O)_3$ ausfällen. Die Struktur dieses Komplexes, ob monomer oder eventuell diolverbrückt dimer, ist noch ungeklärt.

Die Kinetik der Substitution einer Pyridingruppe im cis-Bis-pyridin-1,10-phenanthrolin-ruthenium(II)-ion wurde mit den Ionen Chlorid, Bromid, Iodid, Rhodanid, Azid und Nitrit in trockenem Aceton in einem zugeschmolzenem Glasrohr bei 90° bis 110° C untersucht (14). Die Reaktion wurde spektroskopisch verfolgt. Die Substitutionsgeschwindigkeit für die Halogenide und Rhodanid ist erster Ordnung und hängt nur von der Komplexkonzentration ab. Ein eventueller Einfluss des Lösungsmittels auf den Mechanismus kann nicht ausgeschlossen werden. Die gefundene Geschwindigkeitskonstante bei 90° C beträgt rund $5{,}5 \cdot 10^{-6}$ sec^{-1}. Für die Deutung als monomolekularer Mechanismus bleibt noch offen, ob das fünffach koordinierte Zwischenprodukt quadratisch pyramidal oder trigonal bipyramidal ist. Die Substitution mit Azid und Nitrit ver-

läuft schneller, wahrscheinlich zweiter Ordnung. Der Mechanismus konnte, da er komplizierter ist, noch nicht exakt erklärt werden. Die Ligandsubstitution wurde auch mit einer der beiden optisch aktiven Formen dieses Komplexes durchgeführt. Nach dem Regenerieren des Pyridinkomplexes wurde die identische optische Drehung gefunden, woraus auf doppelte Inversion oder vollständige Retention zu schliessen ist.

Bei der stufenweisen Bildung des Tris-2,2'-bipyridyl-ruthenium(II)-komplexes aus Ruthenium(III)- und (IV)-chlorid in verdünnter Schwefelsäure bei pH 2 tritt ein grüner Bis-bipyridyl-ruthenium(III)-komplex auf (15). Die maximale Extinktion liegt bei λ 630 nm. Der grüne Komplex wurde mit $[Ru(bipy)_2-(OH_2)_2]^{n+}$ bezeichnet und mit Perchlorat ausgefällt. Vom Niederschlag wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. Wir überprüften die angegebenen Berechnungen und fanden, dass die vorgeschlagene Beschreibung dieses Niederschlages als Diaquo-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-tris-perchlorat-monohydrat mit den Angaben nicht übereinstimmen kann. Wir werden in der Diskussion unserer Ergebnisse nochmals darauf zurückkommen. Gesichert ist jedoch, dass das Ruthenium zum Ligand im Verhältnis 1 : 2 steht. In verdünnter Salzsäure ebenfalls bei pH 2 führte die Komplexbildung über das rote Dichloro-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-ion zum Tris-bipyridylkomplex.

Eine gute Ausgangssubstanz für eine Reihe Bis-2,2'-bipyridyl-komplexe des zwei- und dreiwertigen Ruthenium bildet das Oxalato-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(II) (16).

Die Spektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich der Komplexreihen des Typs $\left[M^{II}(bipy)_2X_2\right]$ und $\left[M^{III}(bipy)_2X_2\right]X'$ (wo M = Fe, Ru, Os. X und X' = Halogen und X_2 auch Oxalat) wurden in Methanol und Chloroform untersucht und interpretiert (17). Von einigen Komplexen dieser Ruthenium- und Osmiumreihen wurden die Infrarotbanden in Nujol aufgenommen, Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan und Methylcyanid, sowie magnetische Suszeptibilitätsmessungen wurden durchgeführt (18).

2. Problemstellung

Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen bildete das Dichloro-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-chlorid. Es ist ein leicht zugänglicher Komplex des dreiwertigen Ruthenium und scheint uns infolge der leichten Substituierbarkeit der Chloridliganden eine geeignete Substanz für weitere Untersuchungen, insbesondere für Studien über Redoxreaktivität.
Der Komplex ist zwar in Wasser schwach löslich, unterliegt aber einer langsamen Hydrolyse, die bisher in der Literatur keine Erwähnung gefunden hat.
Wir stellten uns die Aufgabe, den Austausch der Chloridionen durch Wasser resp. Hydroxidionen in wässriger Lösung zu untersuchen. Einerseits wollten wir die Kinetik und andererseits die Hydrolysenprodukte beschreiben. Im besonderen interessierten uns die Fragen, ob eventuell binukleare Komplexe entstehen, und ob das in der Literatur erwähnte Diaquo-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-ion als Ligandaustauschprodukt vorliegt.

3. Synthesen

3.1. Di-kalium-hexa-chloro-ruthenat(IV)

Unsere synthetische Arbeit basiert auf metallischem mind. 99,9 %ig reinem Rutheniumpulver der Fa. Fluka.
Das metallische Ruthenium scheint uns die geeignetste handelsübliche Ausgangssubstanz. Andere Verbindungen sind bezüglich Preis, Reinheit, Einheitlichkeit der Oxidationsstufen und Löslichkeit nicht immer befriedigend.

Chlorierung:

Das metallische Ruthenium wird im schnellen mit wenig Kohlenmonoxid als Katalysator vermischten Chlorstrom bei rund 400° C während mehreren Stunden chloriert (19,20,21). Das Produkt ist ein Gemisch zwei- und dreiwertiger Rutheniumchloride mit verschiedenen Kristallstrukturen und einem Resten an metallischem Ruthenium. Das Chlorierungsprodukt wird in konzentrierter Salzsäure unter Chlor vier Stunden gekocht, dann vom ungelösten Teil filtriert. Bei diesen Bedingungen wird das in Lösung gegangene Ruthenium einheitlich zum Hexachloro-ruthenat(IV)-ion oxidiert. Zur heissen an Chlor gesättigten Lösung wird langsam Kaliumchloridlösung zugegeben. Beim Abkühlen kristallisiert das schwarze Di-kalium-hexa-chloro-ruthenat(IV) aus. Die Ausbeute ist in den meisten Fällen ziemlich unbefriedigend, im günstigsten Fall beträgt sie rund 40 % auf das metallische Ruthenium bezogen.
Die Chlorierungsbedingungen wurden in zahlreichen Ansätzen

variiert. Mit der uns zur Verfügung stehenden Heizapparatur konnte die Reaktion optisch nicht kontrolliert werden. Es konnte deshalb nicht verhindert werden, dass das Chlorierungsprodukt zum überwiegenden Teil in einer für die Weiterverwendung ungünstigen Kristallstruktur vorlag.
Bessere und konstantere Ausbeuten werden nach folgender Methode erhalten (22):

Oxidationsschmelze:

In einem Nickeltiegel wird zunächst festes Kaliumhydroxid solange in Schmelze gehalten, bis die Feuchtigkeit, die anfänglich Spritzen verursacht, entfernt ist. Rutheniummetall mit einem Zehntel des Kaliumhydroxidgewichtes wird nun zugegeben und zusammen geschmolzen, bis die Schmelze tiefrot gefärbt ist. Der Luftsauerstoff oxidiert das Ruthenium zum Di-kalium-tetra-oxo-ruthenat(VI). Das Produkt wird in Wasser gelöst und mit kleinem stöchiometrischem Ueberschuss mit Aethanol reduziert. Das ausgefallene Ruthenium(IV)-hydroxid wird in 6 N Salzsäure wieder gelöst und wie oben beschrieben als Di-kalium-hexa-chloro-ruthenat(IV) in mindestens 50 %iger auf das Metall bezogener Ausbeute ausgefällt.

Das Polarogramm einer Lösung unseres K_2RuCl_6 zeigte, dass praktisch alles Ruthenium in der vierwertigen Oxidationsstufe vorlag. Durch Reduktion von 238.19 mg K_2RuCl_6 im Wasserstoffstrom bei Rotglut wurde ein Rückstand von 154.30 mg erhalten (berechnet für Rutheniummetall und zweimal Kaliumchlorid: 152.02 mg). Die Verbindungen $KRu^{IV}Cl_5$, $KRu^{IV}Cl_5H_2O$,

$K_2Ru^{III}Cl_5$ und $K_2Ru^{III}Cl_5H_2O$ differieren wesentlich stärker vom experimentellen Resultat.

3.2. Oxalato-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(II)

1,012 g (5,510 g) K_2RuCl_6 wurde mit 1,418 g (8,569 g) Kaliumoxalat-monohydrat und 36 ml (190 ml) Wasser mindestens 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Eine Lösung von 0,827 g (4,388 g) 2,2'-Bipyridyl in 11 ml (50 ml) Aethanol wurde zugegeben und mindestens 3 Stunden weitergekocht. Das Oxalat bildet vorübergehend einen 1 : 2 eventuell einen 1 : 3 - Komplex mit dem Ruthenium und reduziert das vierwertige Ruthenium zum zweiwertigen. Beim Abkühlen kristallisiert das Oxalato-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(II)-tetra-hydrat in guter Reinheit aus. Es wurde filtriert, mit warmem Wasser und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet. In der Literaturvorschrift (16) wurde Bipyridyl in 14 %igem Unterschuss zugegeben. Die Ausbeute wurde mit 58 % angegeben, wobei nicht hervorgeht, ob diese auf den Ruthenium- oder den Bipyridylansatz bezogen ist. In Abweichung zur Vorschrift verwendeten wir Oxalat in 3,0 bis 3,3-facher Menge zum Ruthenium und das Bipyridyl im stöchiometrischen Verhältnis. Unsere Ausbeute betrug 71 und 69 %. Umkristallisiert wird das Produkt mit Methanol und Aether. Das Kristallwasser wird bei 110° abgegeben, es wurde ein Gewichtsverlust von 12,44 % festgestellt (berechnet: 12,56 %). Die Analyse des kristallwasserfreien Komplexes ergab: C 51,89 (berechnet: 52,69), H 3,30 (3,22), N 11,18 (11,17).

3.3. Dichloro-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-chlorid

1,5 g Oxalato-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(II) wird mit 100 ml 2 N Salzsäure und Chlor gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist (16). Beim Abkühlen kristallisiert mit 70 % Ausbeute das Dichloro-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-chlorid-dihydrat aus. Durch Zugabe von 6 ml 60 %iger Perchlorsäure zum Filtrat lässt sich das Dichloro-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-perchlorat mit zusätzlichen 12 % Ausbeute als Nebenprodukt ausfällen. Wird ein grösseres Volumen Salzsäure als Lösungsmittel verwendet, so kann die Ausbeute zugunsten des Perchlorates verschoben werden.

Das Dichloro-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-chlorid erhielten wir aus dem Dihydrat durch Trocknen während 2 Tagen bei 110°C. Der Gewichtsverlust betrug 6,60 % und 6,27 % (berechnet: 6,48 %). Die Analyse ergab: C 45,8 (46,21), H 3,2 (3,10), N 10,7 (10,78), Cl 20,9 (20,46).

Die Analyse des Perchlorates ergab: C 40,57 (41,14), H 2,90 (2,76), N 9,60 (9,60), Cl 18,35 (18,22).

4. Experimentelle Ergebnisse

Wird Dichloro-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-chlorid in Wasser gelöst, so ist eine langsame Farbveränderung von rot nach grün (λ rund 650 nm) und ein Sinken des pH - Wertes zu beobachten. Den zugrunde liegenden Ligandaustausch formulieren wir zunächst mit folgenden Reaktionsgleichungen, sie sind vereinfacht und lassen noch Fragen offen, die später zu diskutieren sind:

$$\left[Ru(bipy)_2Cl_2\right]^+ + H_2O \rightleftharpoons \left[Ru(bipy)_2ClOH\right]^+ + HCl$$

$$\left[Ru(bipy)_2ClOH\right]^+ + H_2O \rightleftharpoons \left[Ru(bipy)_2(OH)_2\right]^+ + HCl$$

Die freiwerdenden Protonen werden bei konstant gehaltenem pH laufend titriert. Damit wird festgestellt, mit welcher Geschwindigkeit der Ligandaustausch - soweit das Chlorid durch Hydroxid ersetzt wird - abläuft. Der Einfluss des pH auf den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt wird bestimmt. Zudem zeigt sich, wieviele Hydroxide der Komplex nach vollständiger Hydrolyse in Funktion des pH aufnimmt. Die aus dem Komplex ausgetretenen Chloridionen werden mit einzelnen Titrationen (nicht kontinuierlich) in einem andern Versuchsprogramm bestimmt. Die Hydrolysenprodukte werden mit Titrationen mit Base und spektroskopischen Messungen zu untersuchen versucht.

4.1. pH - Stat - Messungen

Die pH-Stat-Titrationen wurden mit einer Messanlage der Firma Metrohm durchgeführt. Sie besteht aus einem pH-Meter (mit

einer pH-Einteilung von 0,02 pH-Einheiten), einem Dosigraph und einem automatischen Impulsgeber. Das Gerät zeichnet den Natronlaugeverbrauch in Funktion der Zeit auf.

Die Lösungen wurden vor jedem Versuch mit verdünnter Salzsäure, resp. verdünnter Natronlauge auf den gewünschten pH gebracht. Bei jedem Versuch wurde die einer 10^{-3} molaren Lösung entsprechende Menge Dichloro-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-chlorid als festes Salz zugegeben. Um sofortiges Lösen zu erreichen, wurde im Temperaturbereich von 40^{o} bis 90^{o} C gemessen und gut gerührt. Die Messungen wurden bei fast konstanter Chloridkonzentration durchgeführt, indem 0,1 normales Kaliumchlorid als Grundelektrolyt vorgelegt wurde. Im Verlaufe des Ligandaustausches erhöhte sich die Chloridkonzentration um maximal 3 %. Die Ionenstärke betrug somit während jeder Messung nahezu konstant μ = 0,1. Die Reaktionslösungen wurden während der ganzen Versuchsdauer mit Stickstoff gespühlt.

4.1.1. Ligandaustausch-Anfangsgeschwindigkeit in Funktion des pH

Aus der Geschwindigkeit der Hydroxidaufnahme beim Start (v_o) der pH-Stat-Messungen wird die Geschwindigkeitskonstante des ersten Schrittes berechnet:

$$-\frac{d\,[OH]}{dt} = k_{exp} \cdot \left[Ru(bipy)_2Cl_2^-\right] \quad \text{resp.} \quad v_o = k_{exp} \cdot c_o$$

(c_o: Komplexanfangskonzentration)

Je mehr die Reaktion fortschreitet, desto grösser wird der Anteil der zweiten Substitutionsstufe am Hydroxidumsatz, unserer Messgrösse. Die Titriergeschwindigkeit ist zusammen-

gesetzt und die Auswertung komplexer, weshalb wir nur die Reaktionsanfangsgeschwindigkeit in unsere Berechnungen einbezogen. Die Logarithmen der bei 45° C experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} sind auf Seite 15 gegen den pH graphisch aufgetragen. Im pH-Bereich 4,5 bis 7,5 ist der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten pH-unabhängig, also konstant. Oberhalb pH 7,5 verläuft die Reaktion schneller, unterhalb pH 4,5 erfolgt der Hydroxidionenverbrauch mit geringerer Geschwindigkeit.

Für die Interpretation dieser Ergebnisse betrachten wir folgendes allgemeine System einer Säure- (I) und einer Basenhydrolyse (II):

$$A + H_2O \xrightarrow{k_a} BH + Cl^- \qquad BH \underset{}{\overset{K_D}{\rightleftharpoons}} B + H^+ \qquad (I)$$

$$A + OH^- \xrightarrow{k_b} B + Cl^- \qquad BH \underset{}{\overset{K_D}{\rightleftharpoons}} B + H^+ \qquad (II)$$

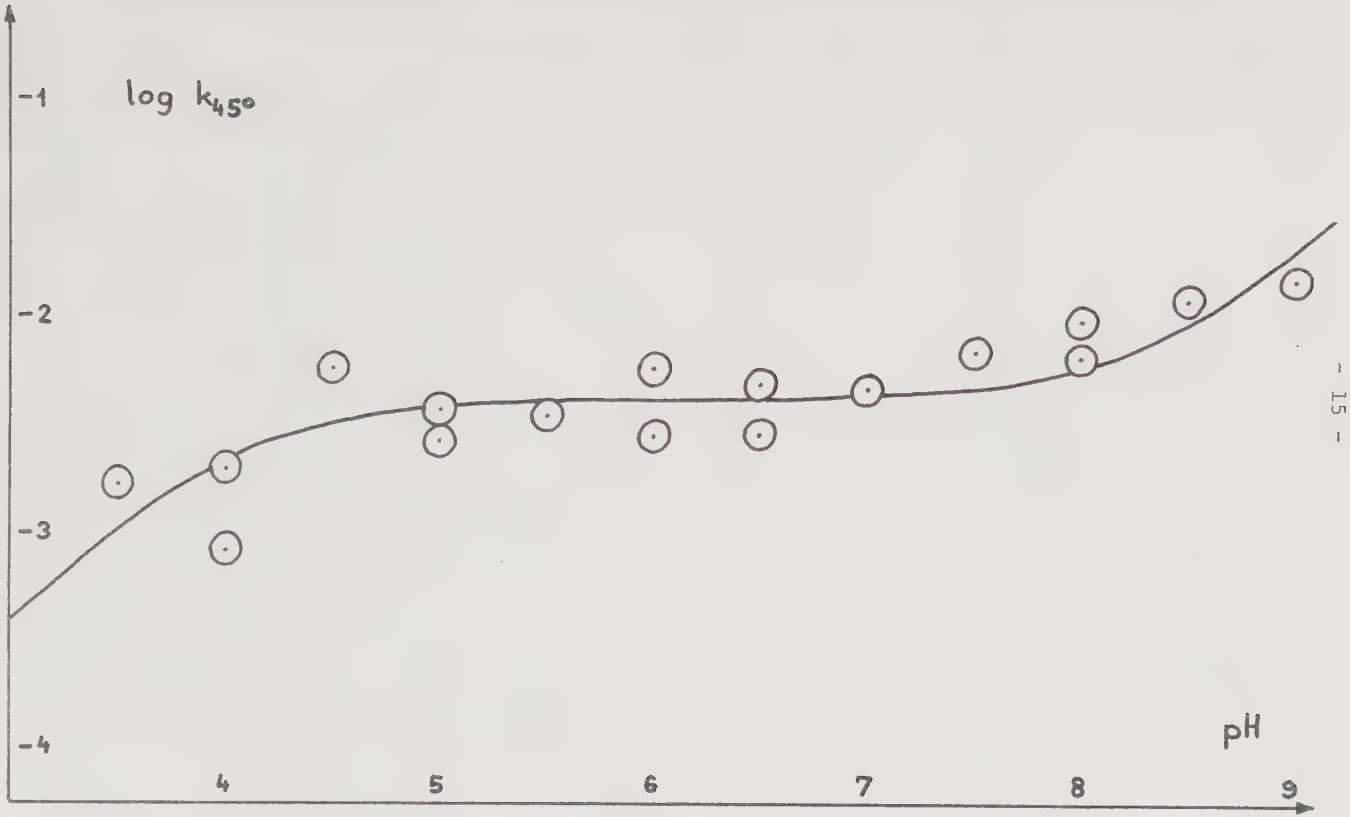
k_a : Säurehydrolysengeschwindigkeitskonstante

k_b : Basenhydrolysengeschwindigkeitskonstante

K_D : Säuredissoziationskonstante des Produktes.

Diese allgemeine Formulierung entspricht unserem System, wenn wir unter A: $\left[Ru(bipy)_2Cl_2\right]^+$, unter BH: $\left[Ru(bipy)_2Cl(OH_2)\right]^{++}$ und unter B: $\left[Ru(bipy)_2ClOH\right]^+$ verstehen. Es scheint uns aufgrund chemischer Ueberlegungen und angesichts unserer Ergebnisse naheliegend und nötig, das durch K_D bestimmte Protonierungsgleichgewicht in die Rechnung einzubeziehen.

Die Konstanten sind durch folgende Gleichungen definiert:


log $k_{45°}$
-1
-2
-3
-4
4
5
6
7
8
9
pH

$$k_a: \quad -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_I = k_a \cdot [A]$$

$$k_b: \quad -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{II} = k_b \cdot [A] \cdot [OH]$$

$$K_D: \quad K_D = \frac{[B] \cdot [H]}{[BH]}$$

Die Totalreaktionsgeschwindigkeit ist die Summe der Geschwindigkeiten nach beiden Reaktionswegen:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_I - \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{II} = [A] \cdot (k_a + k_b \cdot [OH])$$

Für $k_a > k_b \cdot [OH]$ verläuft die Reaktion vorwiegend als Säurehydrolyse, für $k_a < k_b \cdot [OH]$ vorwiegend als Basenhydrolyse. Da die Totalkonzentration der Partikel A, BH und B konstant ist, gilt weiter:

$$-\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d([B] + [BH])}{dt} = \left(1 + \frac{[H]}{K_D}\right) \cdot \frac{d[B]}{dt}$$

$$\text{resp.:} \quad \frac{d[B]}{dt} = -\frac{K_D}{K_D + [H]} \cdot \frac{d[A]}{dt}$$

Unsere Messgrösse ist der Hydroxidionenumsatz:

$$-\frac{d[OH]}{dt} = k_{exp} \cdot [A] = +\frac{d[B]}{dt} = \frac{K_D}{K_D + [H]} \cdot (k_a + k_b \cdot [OH]) \cdot [A]$$

Die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante lässt sich nun folgendermassen interpretieren:

$$k_{exp} = \frac{K_D}{K_D + [H]} \cdot (k_a + k_b \cdot [OH])$$

oder:

$$\log k_{exp} = \log k_a - \log(1 + 10^{pK_D - pH}) + \log(1 + \frac{k_b}{k_a} \cdot 10^{pH-14}).$$

Damit ist auch die pH-Abhängigkeit der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten gegeben.
Liegt der pH unter pK_D, so nimmt k_{exp} ab. Der Wert k_{exp} hat dann weniger den Charakter einer Geschwindigkeitskonstanten, vielmehr bringt es zum Ausdruck, dass infolge vermehrter Bildung von BH, B weniger schnell zunimmt.

Durch Variation des pK_D und des log (k_b/k_a) um je 0,1 Einheiten wurde die mit den Messresultaten am besten übereinstimmende Kurve bestimmt (siehe Graphik auf Seite 15). Die mittlere Abweichung der Messresultate von dieser für unsere Messwerte optimierten Kurve konnte auf rund die Hälfte der Abweichung der Messwerte vom arithmetischen Mittel reduziert werden. Dies lässt es uns angebracht erscheinen, sowohl ein Protonierungsgleichgewicht, als auch zwei Hydrolysenwege anzunehmen.

(Zur Berechnung dieser mittleren Abweichung wurden nicht die senkrechten Abweichungen zur Kurve genommen, sondern die Differenzen der Ordinatenwerte der Mess- und Kurvenpunkte. Da der daraus berechnete Wert für die mittlere Abweichung grösser als der effektive ist, und der Einfluss auf die zu optimierende Kurve in unserem Fall nur minim ist, durften wir die Berechnung in dieser Richtung vereinfachen.)

Die Rechnung ergab folgende Werte bei 45° C:

$$\log k_a = -2{,}35 \pm 0{,}04$$

$$\log k_b = +3{,}25 \pm 0{,}1$$

$$pK_D = 4{,}1 \pm 0{,}1$$

Die Berechnungen führten wir soweit möglich mit einem Kleincomputer Olivetti programma 101 aus.

4.1.2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Eine pH - Stat - Messerie bei pH 7,0 führten wir im Temperaturbereich von 40° bis 90° C durch. Wie im vorstehenden Abschnitt dargelegt, verläuft bei pH 7,0 der Ligandaustausch zum überwiegenden Teil nach der Gleichung für die Säurehydrolyse. Der Anteil der Basenhydrolyse an der Gesamtreaktion entspricht vier Prozent, wie aus den k_a- und k_b-Werten leicht nachzurechnen ist.

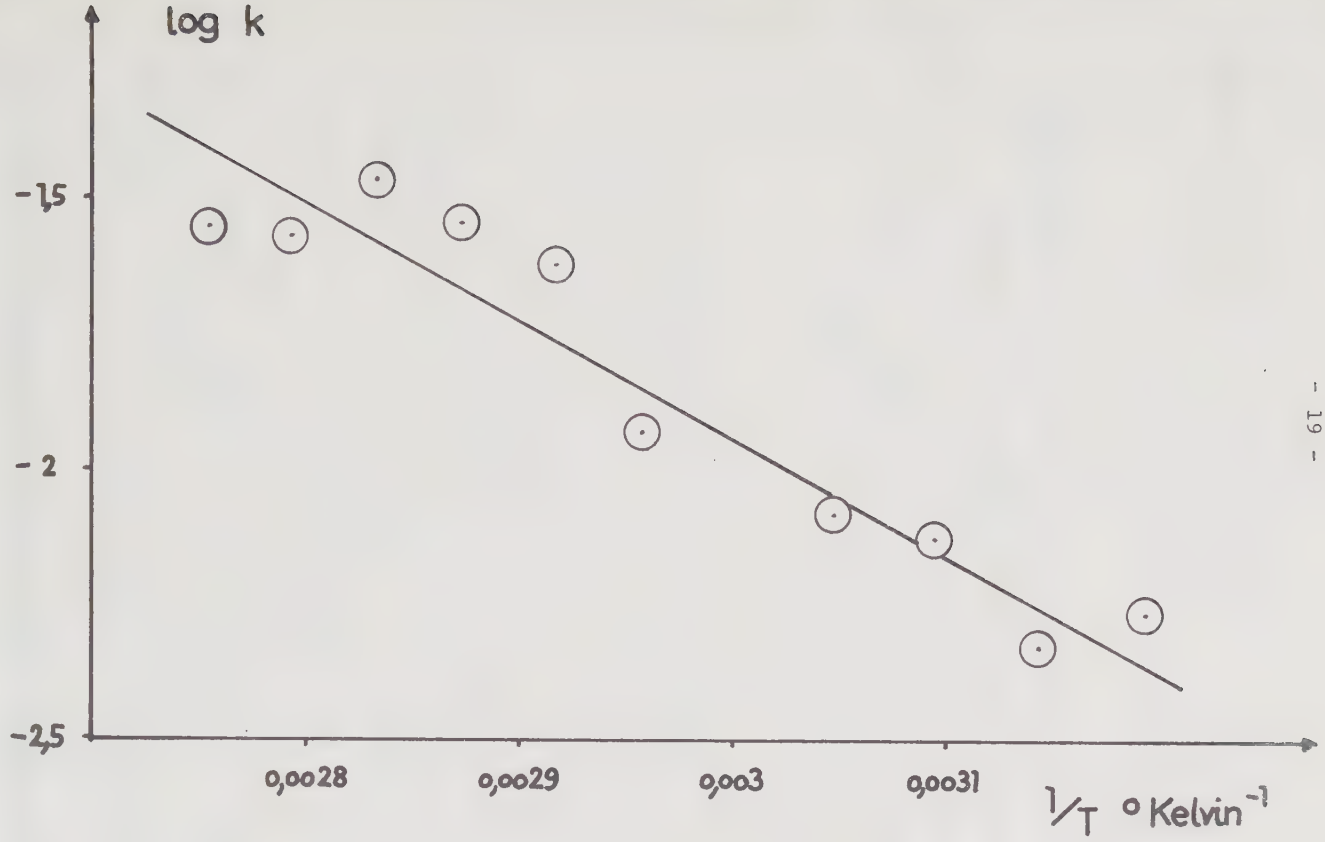
Die Logarithmen der experimentell bestimmten Werte für die Geschwindigkeitskonstante sind in der Graphik auf Seite 19 in Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen. Die beste Gerade durch die Messpunkte ist durch folgende Werte charakterisiert:

Steigung: $\dfrac{d(\log k_{exp})}{d(1/T)} = -2160 \pm 67$ Grad

Ordinatenabschnitt: $\lim\limits_{1/T \to 0} \log k_{exp} = 4{,}54 \pm 0{,}20$

Den Anteil der Basenhydrolyse vernachlässigend berechneten wir mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie E_A für den angeregten Zwischenzustand und den Frequenzfaktor A:

Arrheniusgleichung: $k = A \cdot e^{-E_A/RT}$ oder:


log k
-1,5
-2
-2,5
0,0028
0,0029
0,003
0,0031
1/T ° Kelvin⁻¹

$$\log k = \log A - \frac{E_A \cdot \log e}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Die Steigung der Geraden entspricht demnach der Grösse

$$-\frac{E_A \cdot \log e}{R} .$$

Für den ersten Ligandaustausch durch Säurehydrolyse beträgt die Aktivierungsenergie $E_A = 9,85 \pm 0,30$ kcal/Mol.

Extrapolation der Geraden bis $1/T = 0$ (d.h. $T = \infty$) ergibt den Grenzwert $\log k_{exp} = \log A$. Für den ersten Ligandaustausch durch Säurehydrolyse beträgt der Frequenzfaktor

$A = 10^{4,54 \pm 0,20}$ sec^{-1}.

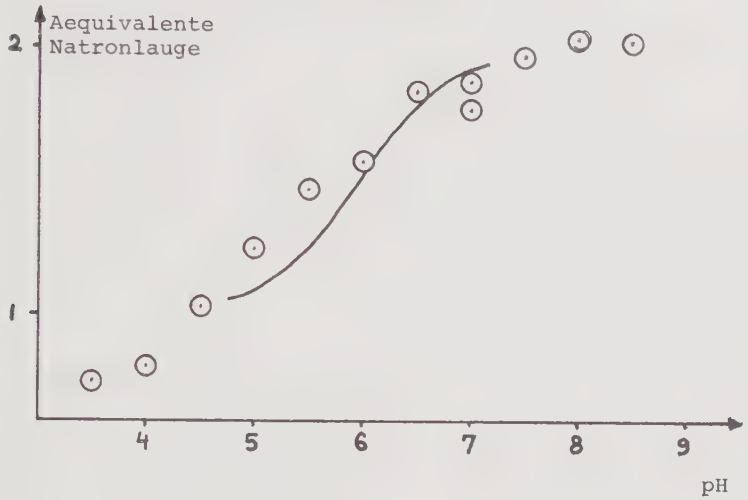
4.1.3. Hydroxidionenaufnahme in Funktion des pH

Die Titrationsendwerte der pH - Stat -Messerien wurden bei 45° und 50° C im pH - Bereich von 3,5 bis 9,0 bestimmt. Die Resultate sind in den beiden graphischen Darstellungen auf Seite 21 zusammengestellt. Die Ordinatenwerte beziehen sich auf die äquivaltenten Mengen des vorgelegten Rutheniumkomplexes. Es zeigt sich, dass die Endwerte vom vorgegebenen pH abhängen, also die Reaktionsendprodukte je nach pH verschieden sind. Oberhalb pH 7,5 werden zwei Hydroxide pro Bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-komplex verbraucht. Im Bereich von pH 4,5 bis 7 werden Werte von 1 bis 2 Hydroxidionen pro Rutheniumkomplex gemessen, und bei pH 4 bis 4,5 wird ein Hydroxidion verbraucht. Unter pH 4 wird der Wert 1 nicht erreicht.

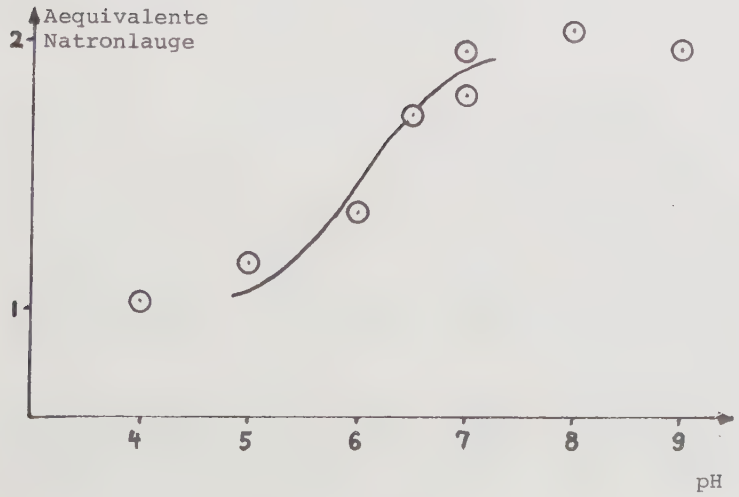
Zum Vergleich ist der erwartete Kurvenverlauf für ein einfaches Protonierungsgleichgewicht zwischen einem Dihydroxo- und

Hydroxidionenaufnahme in Funktion des pH

bei 45° C



bei 50° C



einem Hydroxo-aquo-komplex in die graphische Darstellung eingetragen. Es wird damit deutlich - besonders bei der mehr Messpunkte enthaltenden Graphik für 45° C - , dass der Verlauf der Messwerte im entscheidenden Bereich für ein solches Protonierungsgleichgewicht zu flach ansteigt. Die Interpretation als Protonierungsgleichgewicht einer mononuklearen Partikel kann deshalb nicht befriedigen. Die später beschriebenen Ergebnisse der Natronlaugetitration der sauren Lösung des Hydrolysenproduktes und die Ergebnisse der spektrophotometrischen Versuche bestätigen diese Beobachtung.

4.2. Bestimmung der dissoziierten Chloridionen

Die durch Wasser oder Hydroxidionen in saurer Lösung ausgetauschten Chloridionen wurden mit Silbernitratlösung potentiographisch titriert. Wir verwendeten einen Potentiograph E 436 von Metrohm mit einem daran angeschlossenen Titrierstand. Die Potentialänderungen wurden an einer Silberelektrode gemessen. Als Referenzelektrode diente eine mit einer Salzbrücke verbundene Silberchloridelektrode.

Von den reagierenden Stammlösungen wurden von Zeit zu Zeit Proben für die Titration entnommen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 und in der Graphik auf Seite 24 zusammengefasst. Für alle drei Serien gilt eine Ruthenkomplexkonzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter. Die Reaktion lief bei Labortemperatur ab.

Ausser einer kleinen Verschiebung der Spektralbande, die die grüne Farbe bewirkt, sind keine signifikanten Unterschiede

Zeit in Stunden	Anzahl titr. Cl^- pro Komplex	pH der Stammlsg.	λ nm	ε^*
10,5	0,25		670	
153,95	1,10		659 breit	
253,0	1,49		660	1910
297,35	1,60	2,61		
333,25	1,64		656	2570
384,25	1,63		655	

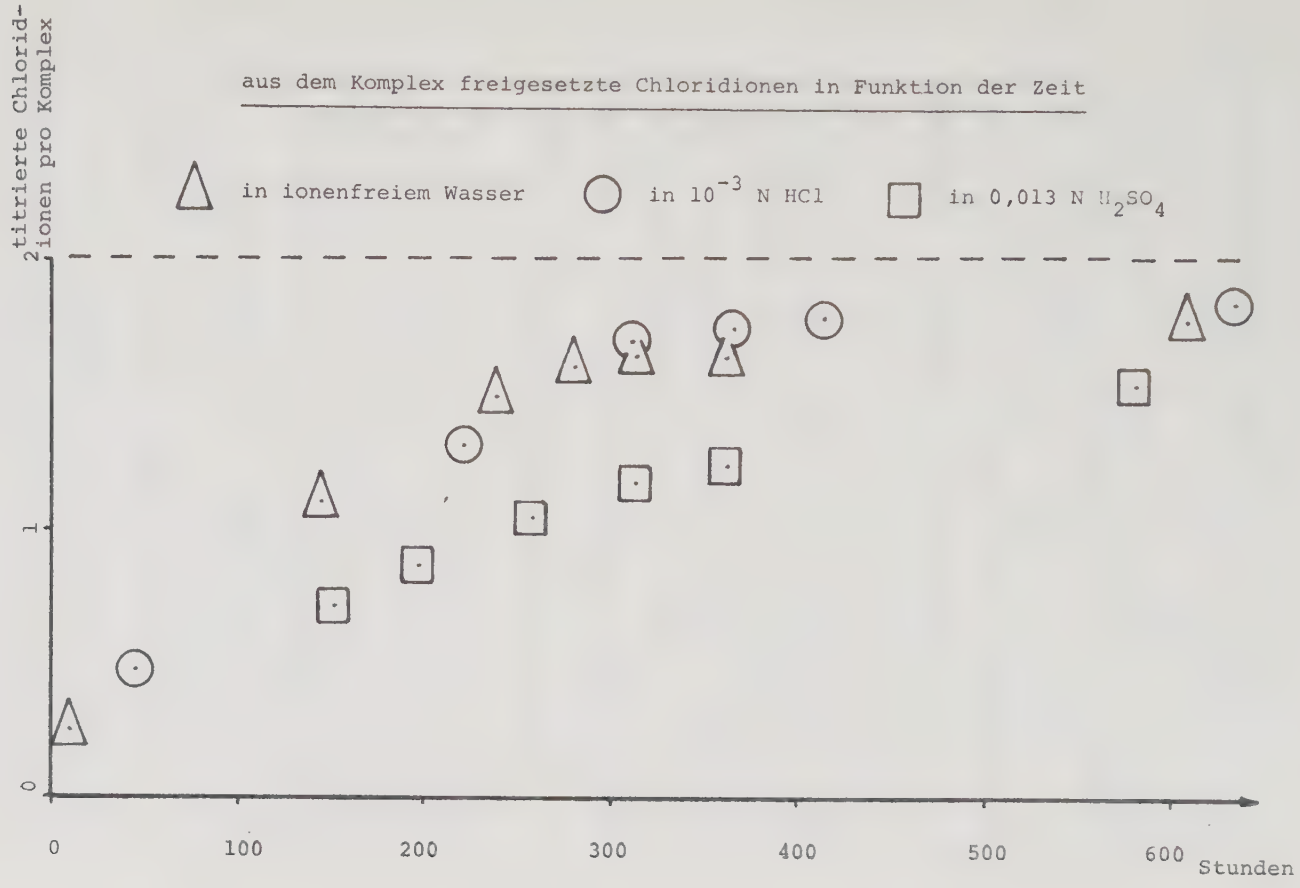
Tabelle 1: Lösungsmittel: ionenfreies Wasser.

48,55	0,47			
234,5	1,31		664	
330,6	1,70	2,42	660	
368,25	1,74		658	4020
439,3	1,78		659	
670,5	1,83			

Tabelle 2: Lösungsmittel: 10^{-3} N HCl (pH 2,84).

161,9	0,71		663	
209,6	0,86			
273,95	1,04	1,90	662	7630
333,65	1,17		662	7950
384,65	1,23		660	
614,8	1,53			

Tabelle 3: Lösungsmittel: 0,013 N H_2SO_4 (pH 2,0).


aus dem Komplex freigesetzte Chloridionen in Funktion der Zeit
titrierte Chlorid-ionen pro Komplex
2
1
0
in ionenfreiem Wasser
in 10^{-3} N HCl
in 0,013 N H_2SO_4
0
100
200
300
400
500
600
Stunden

aus den Spektren zu ersehen. Die angegebenen molaren Extinktionskoeffizienten ε^* sind auf die totale Rutheniumkonzentration bezogen. Auffallend sind die wesentlich höhern Werte in der Sulfat enthaltenden Lösung. Im Kapitel über die spektrophotometrischen Versuche werden wir noch besonders darauf eingehen.

Obwohl ein langer Zeitraum beobachtet wurde, lässt sich nicht eindeutig feststellen, ob die Lösungen einem Gleichgewichtszustand zustreben, oder ob die Reaktion im Begriffe ist, bis zur vollständigen Hydrolyse auch des zweiten Chlorids fortzuschreiten. Beim Vergleich mit den pH - Stat - Messungen muss der tiefere pH - Wert in diesen hier untersuchten Lösungen beachtet werden. Somit ist auch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass im sauren Bereich (um pH 2) die Hydrolyse nicht vollständig abläuft im Gegensatz zu den Beobachtungen bei höherem pH.

Die Chloriddissoziation verläuft in der sulfathaltigen Lösung wesentlich langsamer. Dies könnte damit erklärt werden, dass das Sulfat mit einem Komplex, sei es der Dichloro-, sei es der Chloro-aquo-komplex oder sei es eine binukleare Partikel, ein Ionenpaar bildet, das gegen die Hydrolyse kinetisch stabiler ist. Da in der Zeit von 400 bis 600 Stunden seit Hydrolysenbeginn die Reaktion sich deutlich weiterentwickelt hat, darf vielleicht angenommen werden, dass das Sulfat nur die Geschwindigkeit der Hydrolyse hemmt, nicht aber die Hydrolyse verhindert.

Eine andere Stammlösung mit $5 \cdot 10^{-3}$ molarem Rutheniumkomplex

in ionenfreiem Wasser wurde zuerst eine Stunde auf 90° C gehalten, um eine raschere Hydrolyse zu erreichen. Der pH betrug danach 2,55. Zu den Titrationslösungen wurde als Grundelektrolyt Perchlorsäure resp. Kaliumperchlorat zugegeben. Es wurde folgende Anzahl Chloride pro Rutheniumkomplex titriert:

1,10 nach 9 Tagen (bei pH 1 durchgeführte Titration)

ε^* 3750 bei λ 642 nm,

1,18 nach 11 Tagen (pH 2,86) und

1,11 nach 22 Tagen (pH 2,7).

(Bei der ersten Messung stellten wir das Freiwerden von Chloridionen während der Titration fest.)

Die Chloridtitrationswerte dieser bei 90° hydrolysierten Lösung weichen von denjenigen in Tabelle 1 aufgeführten Werten stark ab. Das könnte davon herrühren, dass sich bei höherer Temperatur anders geartete Gleichgewichte einstellen, die bei Labortemperatur kinetisch nahezu stabil sind. Die hier gemachte Beobachtung, dass durch die Silberionenzugabe eine Chloridionen freisetzende Reaktion ausgelöst wird, konnte in den ersten Versuchen nicht gemacht werden.

4.3. Titration des Hydrolysenproduktes mit Natronlauge

Verschiedene bei 80° und 90° hydrolysierte sowohl ionenfreie als auch chloridhaltige Lösungen wurden mit verdünnter Natronlauge titriert. Die Lösungen hatten anfänglich einen pH zwischen 2,8 und 3,7. Es zeigte sich eine unregelmässige Pufferwirkung im Bereich von pH 3 bis 7. Es scheinen zwei Stufen unterscheidbar zu sein, deren Lage in den einzelnen Versuchen nicht übereinstimmten. Kein Titrationswert für die schwachen pH-Sprünge entsprachen einem stöchiometrischen Verhältnis zur vorgelegten Komplexmenge. Allgemein benötigte das zweite Puffergebiet weniger Base als das erste. Auch bei einer Titrationsdauer von einer Stunde konnten wir keine eindeutigen Resultate erhalten.

Diese Ergebnisse lassen sich mit den zu erwartenden mononuklearen Bis-2,2'-bipyridylkomplexen allein nicht erklären. Wir vermuten eine Ueberlagerung von Deprotonierungsgleichgewichten von mono- und binuklearen Partikeln. Da diese mono- und binuklearen Komplexe miteinander in einem sich langsam einstellenden Gleichgewicht stehen, erhielten wir keine aussagekräftigen Kurven.

4.4. Spektren

Alle in diesem Kapitel wiedergegebenen Spektren wurden mit einem Spektrophotometer Cary model 14 aufgenommen. Wir betrachteten den Bereich des sichtbaren Lichtes von λ 320 bis 800 nm.

4.4.1. Oxalato-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(II)

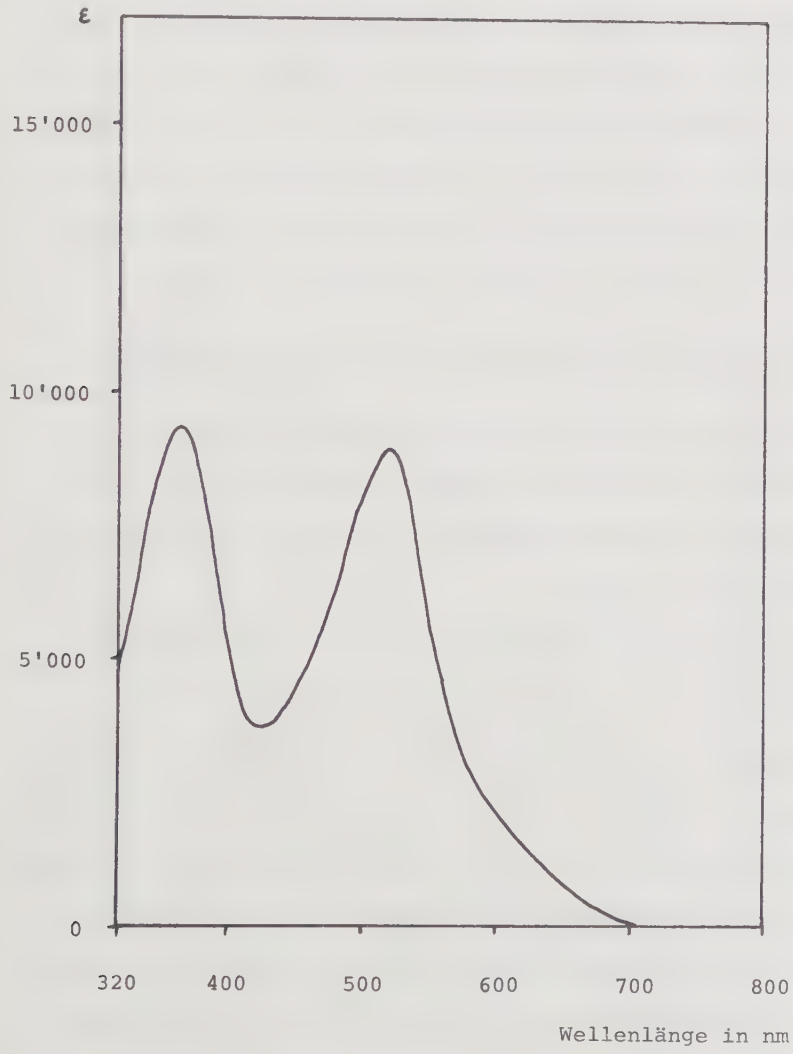
Es interessierte uns, ob nach den durchlaufenen Reaktionen der Oxalato-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(II)-komplex wieder regeneriert werden kann. Dies setzt voraus, dass die Bipyridyl-Ruthenium-Bindungen erhalten geblieben sind. Zudem macht ein positives Ergebnis eine cis-Anordnung der Liganden im Hydrolysenprodukt wahrscheinlicher.

Wir erhitzten eine Lösung des grünen Hydrolysenproduktes mit überschüssigem Kaliumoxalat. Das Oxalat wirkt hier sowohl als Komplexbildner, als auch als Reduktionsmittel. Nach 30 Minuten war die Lösung rotbraun, und beim Abkühlen fielen schwarze Kristalle aus, die filtriert, mit Wasser und Aether gewaschen und getrocknet wurden. Sie sind wie das aus der Synthese gewonnene [$Ru(bipy)_2$oxalat] in Wasser unlöslich, jedoch in Aethanol löslich. Das Spektrum ist sowohl qualitativ, wie auch quantitativ mit Oxalato-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(II) gleicher Konzentration identisch (Spektrum 1). Als Lösungsmittel wurde 87 %iges Aethanol gewählt, die Farbe war rot. Die Extinktionsmaxima liegen bei den Wellenlängen 521 nm und 364 nm mit den molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{521} = 8910$ und $\varepsilon_{364} = 9270$ Liter·Mol^{-1}.cm^{-1}.

Spektrum 1

$[Ru(bipy)_2 oxalat]$ in 87 %igem Aethanol

Konzentration: $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ M



4.4.2. Dichloro-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-chlorid

Das Spektrum des Dichloro-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-komplexes wurde sofort nach dem Lösen bei 20° C in Wasser aufgenommen (Spektrum 2). Es zeigt eine maximale Extinktion bei der Wellenlänge 368 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 4840 Liter·Mol^{-1}·cm^{-1}. Oberhalb ca. 550 nm ist die Extinktion sehr minim. Die Extinktionskoeffizienten der Lösungen mit den Konzentrationen $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ und $7{,}6 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter stimmen innerhalb der Messgenauigkeit im ganzen betrachteten Wellenlängenbereich überein. Die Farbe dieser Lösungen ist gelb, bei grösserer Konzentration rot.

4.4.3. Einfluss der Verdünnung auf das Hydrolysenprodukt

Um die Existenz einer eventuellen binuklearen Partikel zu überprüfen, untersuchten wir die Spektren von Lösungen mit verschiedener Komplexkonzentration. Zudem wollten wir den Sulfateinfluss erfassen.

Eine Lösung des hydrolysierten Komplexes wurde mit Silbernitrat versetzt, vom ausgefällten Silberchlorid abfiltriert und mit 0,05 N Acetatpuffer auf pH 4,55 gehalten. Eine Probe davon wurde um den Faktor 40 mit ebenfalls 0,05 N Acetatpuffer verdünnt. Die Konzentration der einen Lösung betrug $2 \cdot 10^{-3}$ M Ruthenium (0,04 N $KClO_4$, μ ca. 0,05), die der andern $5 \cdot 10^{-5}$ M (μ ca. 0,01). Proben beider Lösungen wurden bei 20° und bei 80° C gehalten und über einen längern Zeitraum bis zur völligen Gleichgewichtseinstellung beobachtet. Die Extinktionen

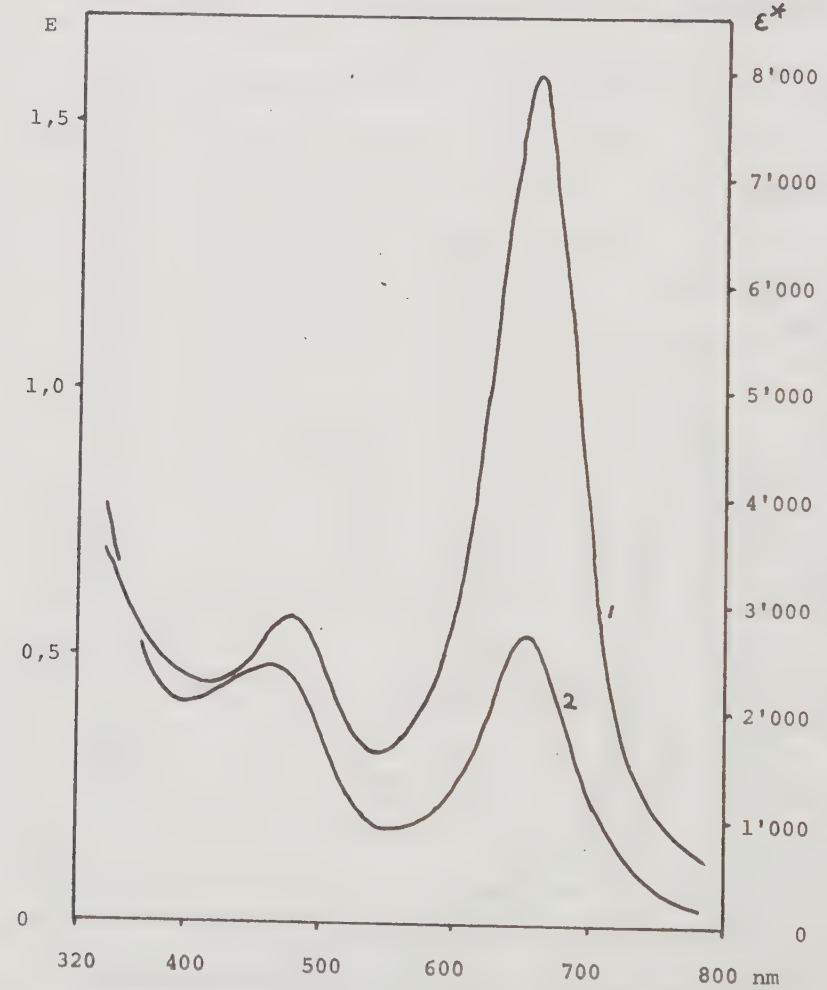
Spektrum .2

$[Ru(bipy)_2Cl_2]Cl$ in Wasser gelöst (Zeit 0)

Konzentration: $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ M und $7{,}6 \cdot 10^{-5}$ M

Spektrum 3

bei 20° C hydrolysierter Ru-Komplex, chloridfreie Lösung, nach 94 Tagen, pH 4,55.

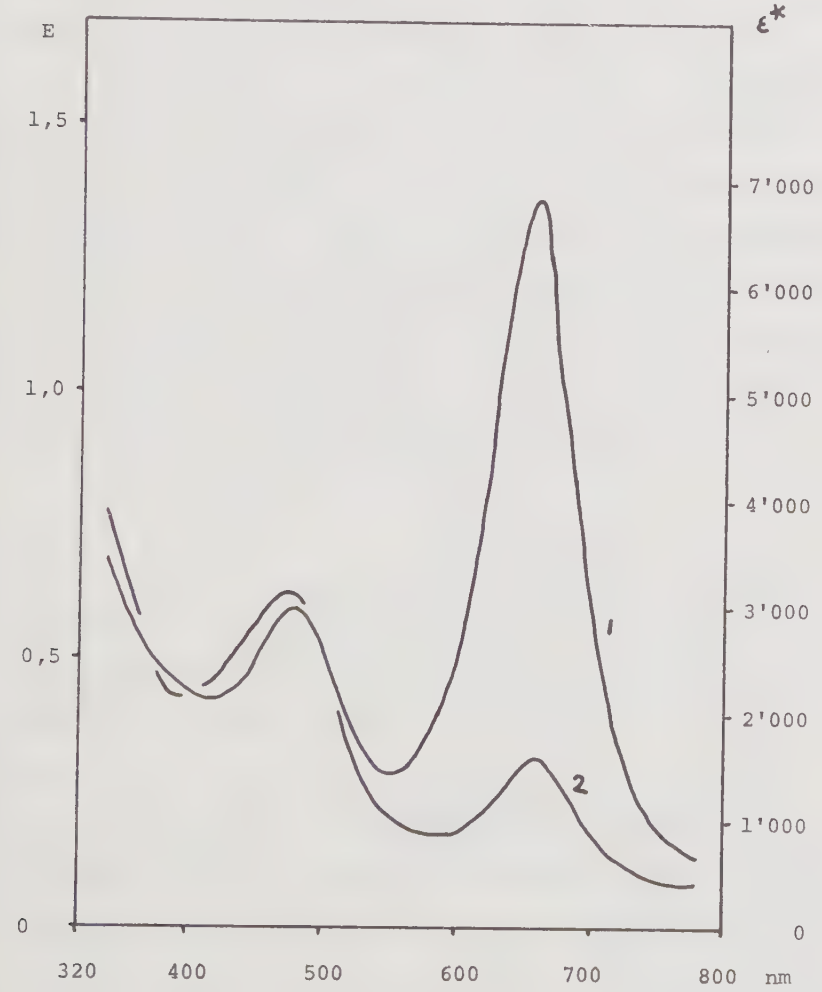


(1) Ru-Totalkonzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ M, Schichtdicke: 1 mm

(2) " : $5 \cdot 10^{-5}$ M, " : 4 cm

Spektrum 4

bei 80° C hydrolysierter Ru-Komplex, chloridfreie Lösung, nach 249 Stunden, pH 4,55.



(1) Ru-Totalkonzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ M, Schichtdicke: 1 mm

(2) " : $5 \cdot 10^{-5}$ M, " : 4 cm

der Endwerte sind in Spektrum 3 und 4 aufgezeichnet.

Die grüne Farbe der Lösungen beruht auf der Bande bei der Wellenlänge 651 $\pm$ 5 nm. Im Endwert stehen die Quotienten der Extinktion durch die Schichtdicke der konzentrierten zur verdünnten Lösung im Verhältnis 115 : 1 bei 20° C und im Verhältnis 176 : 1 bei 80° C. Zudem ist zu beachten, dass die Extinktion der Lösungen bei 80° C immer geringer ist als bei 20° C. Wie wir aus den Messungen des Endwertes der Hydroxidaufnahme wissen, hat der hydrolysierte Komplex beim hier gemessenen pH nur ein Hydroxid aufgenommen. Wir erwarten also, dass ein Monohydroxokomplex und/oder ein oxo- oder dihydroxoverbrückter binuklearer Komplex vorliegt. Wir ordnen nun die Extinktion bei 651 nm dieser binuklearen Partikel zu und definieren die Gleichgewichtskonstante K_{bi} mit den Konzentrationen der binuklearen und mononuklearen Partikel:

$$K_{bi} = \frac{c_{bi}}{c_{mono}^2}$$

Wir setzen voraus, dass die Summe $c_{mono} + 2c_{bi}$ der totalen Rutheniumkonzentration entspricht, mit andern Worten, dass keine andern Rutheniumkomplexe als dieser mono- und binukleare vorliegen.

Die Auswertung ergibt folgende Werte:

<u>bei 20° C:</u> Anteil der mononuklearen Partikel an der Rutheniumtotalkonzentration:

konzentrierte Lösung: 19,3 %

verdünnte Lösung: 71,9 %

K_{bi}: 5434 = $10^{3,74}$ Liter/Mol.

bei 80° C: Anteil der mononuklearen Partikel:

konzentrierte Lösung: 27,7 %

verdünnte Lösung: 83,6 %

K_{bi}: 2355 = $10^{3,37}$ Liter/Mol.

Für die binukleare Partikel ergibt sich der molare Extinktionskoeffizient ε_{651} = 19200 Liter·Mol^{-1}.cm^{-1}. Bei erhöhter Temperatur ist das Gleichgewicht zugunsten der mononuklearen Partikel verschoben. Wir schliessen daraus, dass der Uebergang von der mono- zur binuklearen Partikel exotherm verläuft. Ein anderes Extinktionsmaximum liegt bei λ 474 $\pm$ 5 nm. Die Extinktion der konzentrierten und der verdünnten Lösung entsprechen einander nahezu gemäss der Verdünnung. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt 2640 Liter·Mol^{-1}.cm^{-1} auf die totale Rutheniumkonzentration bezogen.

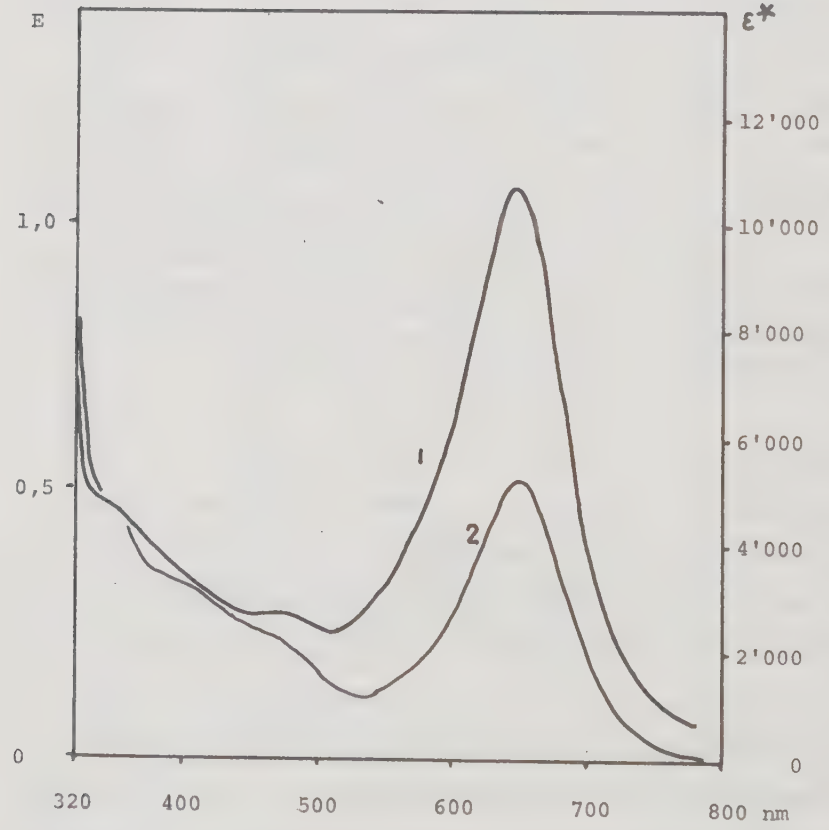
Einen andern Versuch führten wir mit Sulfatlösung bei 20° C durch. Die Chloridionen wurden mit überschüssigem Silbersulfat abgetrennt. Die konzentriertere Lösung enthielt 10^{-3} M Ruthenium, die 1 : 40 verdünnte Lösung demnach $2,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter. Beide Lösungen enthielten einen 0,05 N Acetatpuffer mit pH 4,55 und 0,034 M Kaliumsulfat (μ ca. 0,11). Das Spektrum 5 wurde nach 471 Stunden nach der Verdünnung aufgenommen, es ist mit demjenigen nach 209 Stunden identisch. Die grüne Partikel steht in den beiden Lösungen im Konzentrationsverhältnis 82,6 : 1.

Spektrum 5

hydrolysierter Ru-Komplex, chloridfreie Lösung,

Sulfatkonzentration 0,034 M, μ ca. 0,11,

0,05 N Acetatpuffer, pH 4,55, 471^h nach der Verdünnung.



(1) Ru-Totalkonzentration: 10^{-3}M, Schichtdicke: 1 mm

(2) " :$2{,}5 \cdot 10^{-5}$M, " : 4 cm

Die Auswertung ergibt folgende Werte:

Anteil der mononuklearen Partikel:

konzentrierte Lösung: 13,2 %

verdünnte Lösung: 58,0 %

K_{bi}: 24930 = $10^{4,40}$ Liter/Mol

ε_{650}: 24500 Liter·Mol^{-1}·cm^{-1}.

Auf Grund des grössern Wertes für die Gleichgewichtskonstante K_{bi} ist der binukleare Komplex in der Sulfatlösung begünstigt, also thermodynamisch stabiler. Das könnte auf eine Ionenpaarbildung zurückzuführen sein. Die hohe Ladung der zu erwartenden binuklearen Komplexe $\left[(bipy)_2(H_2O)Ru\text{-}O\text{-}Ru(OH_2)(bipy)_2\right]^{4+}$ oder $\left[(bipy)_2Ru{=}(OH)_2{=}Ru(bipy)_2\right]^{4+}$ würde damit etwas kompensiert.

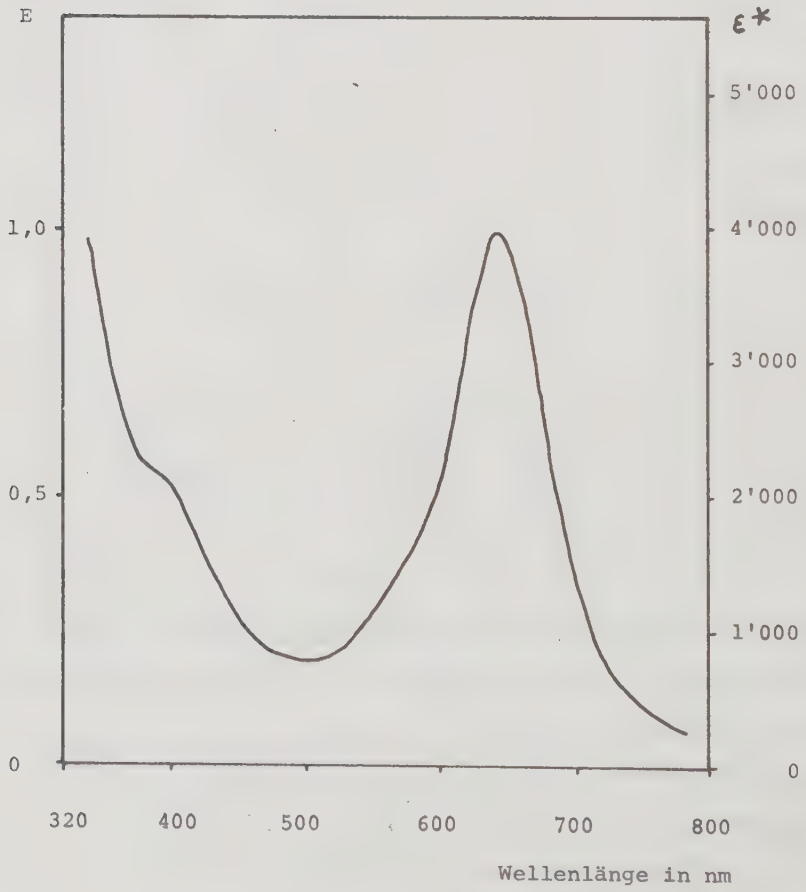
4.4.4. Einfluss des pH auf das Hydrolysenprodukt

Mit den im folgenden beschriebenen Spektren wollten wir Hinweise über die pH - Abhängigkeit der Hydrolysenprodukte gewinnen. Alle wiedergegebenen Spektren 6 bis 9 stammen von Lösungen, die nach der Hydrolyse und dem Einstellen des pH mindestens eine Woche lang gestanden sind, sodass wir Gewähr haben, dass sich die Gleichgewichte eingestellt haben. Die in den Lösungen enthaltenen Konzentrationen sind bei jedem Spektrum angegeben.

In den chlorid- und sulfatfreien Lösungen liegt das Extinktionsmaximum im sauren Bereich bis zum Neutralpunkt um λ 644 nm. Bei höherem pH tritt eine Verschiebung nach tieferen

Spektrum 6

hydrolysierter Ru-Komplex, chloridfreie Lösung,
0,02 N Perchlorsäure, μ ca. 0,02, pH 1,54,
Ru-Totalkonzentration: $2{,}507 \cdot 10^{-4}$ M, Schichtdicke: 1 cm,
nach 107 Tagen bei 20° C.



Wellenlängen (pH 9,80: λ 615 nm, pH 10,65: λ 590 nm) auf. Gleichzeitig verbreitert sich die Bande. Unsere Extinktionsmaxima weichen demnach von dem in der Literatur (15) beschriebenen Maximum bei λ 630 nm bei pH 2 um rund 14 nm ab. Während die Maxima der Sulfatlösungen etwa gleich liegen, sind diejenigen der Chloridlösungen um rund 10 nm nach höhern Wellenlängen verschoben.

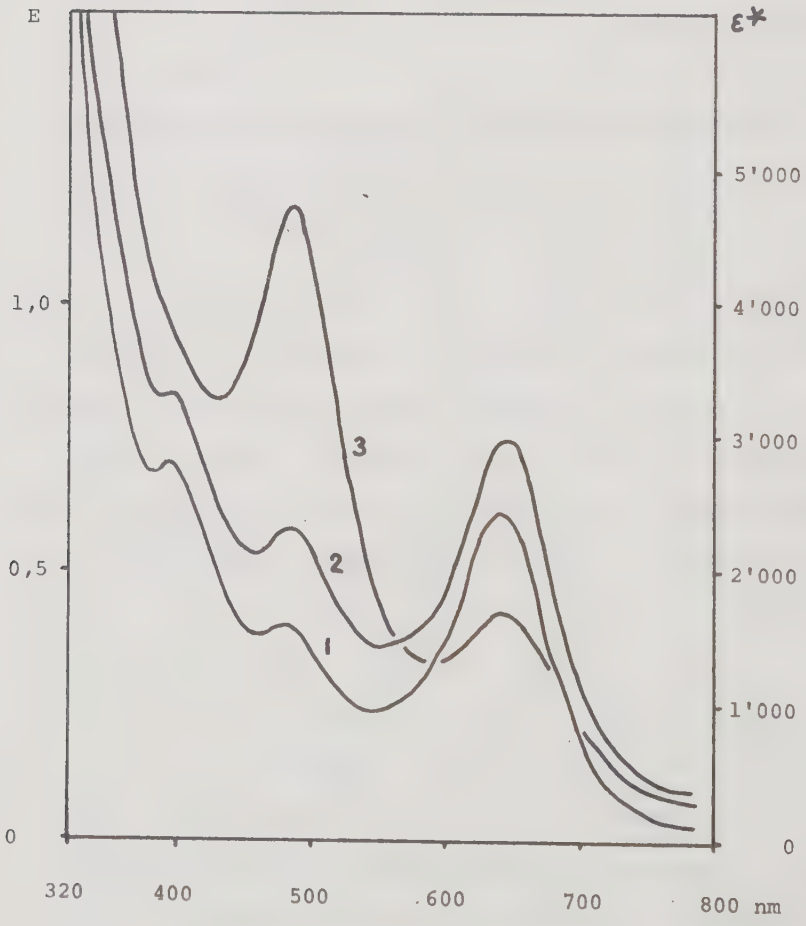
Die Extinktionen dieser Bande bei den Sulfatlösungen sind über den betrachteten Bereich von 2 pH - Einheiten vergleichsweise nur schwach verändert. Die Extinktionen der andern Lösungen differieren in diesem Bereich und darüber hinausgehend wesentlich stärker von einander.

Das andere Extinktionsmaximum bei λ 465 nm vermögen wir nicht zu interpretieren. Es tritt in der chloridfreien Lösung bei pH 3,6o (Spektrum 7)besonders scharf und im basischen Bereich als deutliche Schulter auf. Im Spektrum 6 (pH 1,54, viermal konzentrierter) hingegen ist hier nichts feststellbar. In den übrigen Spektren entspricht die Extinktion ungefähr der im vorangehenden Abschnitt gemachten Angabe.

Wir müssen wohl annehmen, dass der im Zusammenhang mit der Verdünnung postulierte binukleare Komplex - sei er nun einfach-, oxoverbrückt oder sei er doppelt-, diolverbrückt - im saureren Medium als pH 4,55 protoniert wird und im neutralen oder basischen Medium deprotoniert wird. Diese (De-)Protonierung geht - so müssen wir weiter annehmen - stufenweise vor sich. Es ist nun interessant festzustellen, dass über einen weiten pH - Bereich eine Absorption in der Gegend

Spektrum 7a

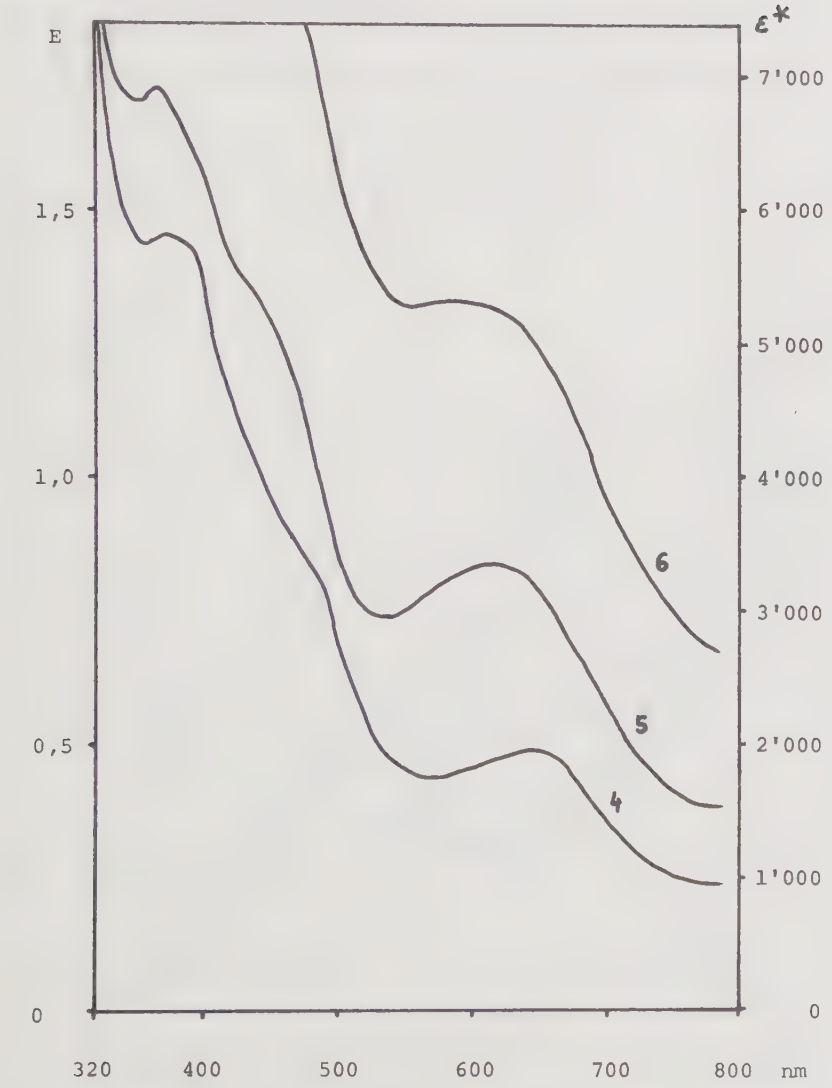
hydrolysierter Ru-Komplex, chloridfreie Lösung, Ru-Totalkonzentration: $6{,}27 \cdot 10^{-5}$ M , Schichtdicke: 4 cm, nach 7 Tagen bei 20° C.



(1) pH 2,86 (2) pH 3,30 (3) pH 3,60

Spektrum 7b

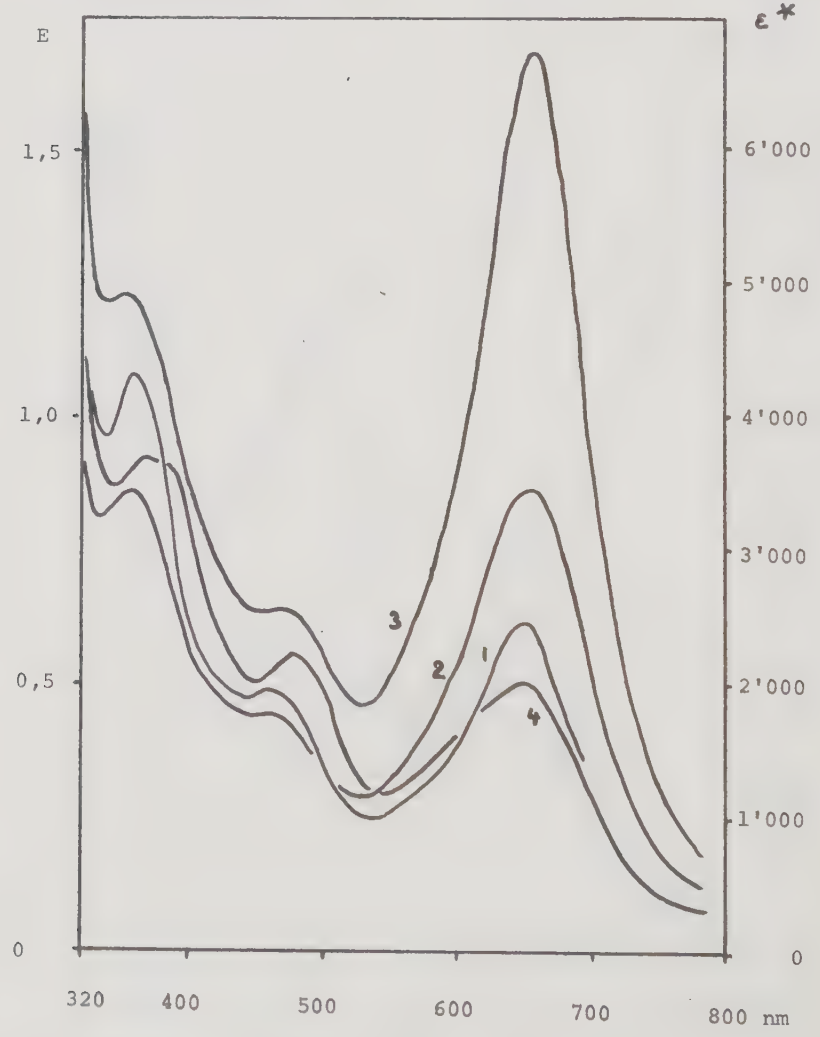
Bedingungen wie bei Spektrum 7a



(4) pH 7,28 (5) pH 9,80 (6) pH 10,65

Spektrum 8

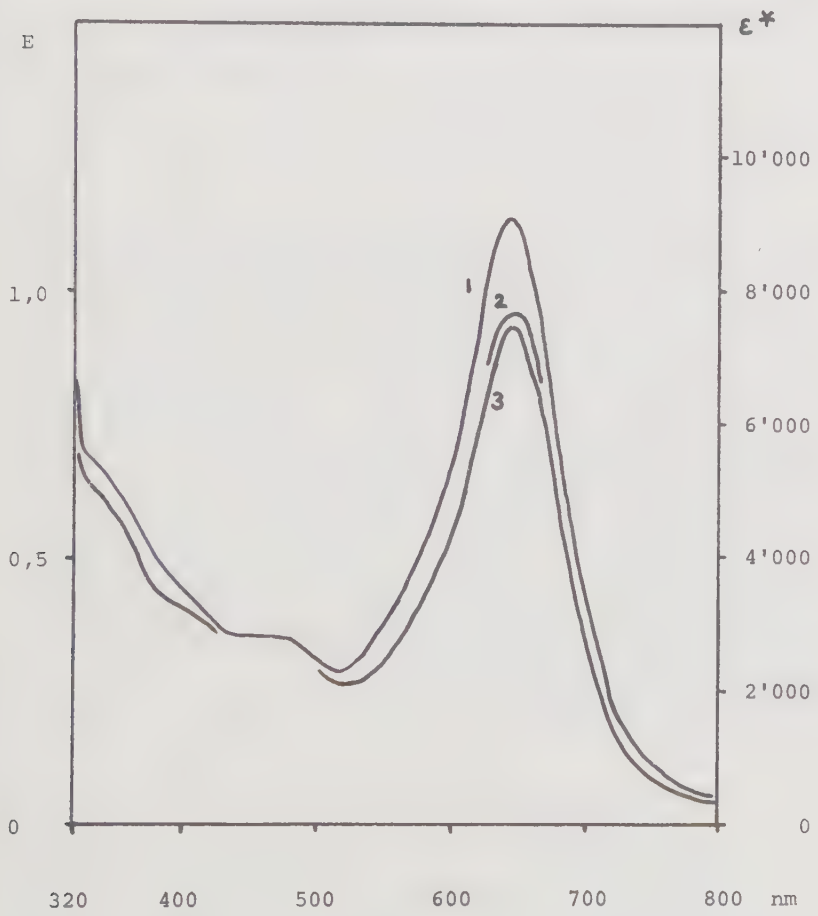
hydrolysierter Ru-Komplex, Chloridkonzentration: 0,1 N, μ: 0,1
Ru-Totalkonzentration: $2{,}507 \cdot 10^{-3}$ M, Schichtdicke: 1 mm,
nach 15 Tagen bei 20° C.



(1) pH 1,13 (2) pH 2,83 (3) pH 3,97 (4) 8,48

Spektrum 9

hydrolysierter Komplex, chloridfreie Lösung,
Sulfatkonzentration: $3{,}4 \cdot 10^{-2}$ M, μ ca. 0,11,
Ru-Totalkonzentration: $6{,}27 \cdot 10^{-4}$ M, Schichtdicke 2 mm.



(1) pH 2,42 (2) pH 3,56 (3) pH 4,42

von λ 650 nm vorliegt. Das muss also heissen, dass auch die (de-)protonierten Formen des binuklearen Komplexes vorliegen und etwa bei der gleichen Wellenlänge absorbieren. Da uns die Extinktionskoeffizienten dieser verschiedenen binuklearen Partikel und die Gleichgewichte mit den entsprechenden mononuklearen Partikel nicht bekannt sind, müssen wir uns auf die qualitativen Aussagen beschränken.

5. Diskussion

Es ist allgemein bekannt, dass die Stickstoff - Ruthenium - Bindungen der 2,2'-Bipyridylchelate kinetisch sehr stabil sind (5, 13, 14, 16). Dies darf sicher auch auf unser System übertragen werden. Ebenso ist bekannt, dass die Liganden der restlichen beiden Koordinationsstellen des Metallions leicht austauschbar sind. Auf Grund unserer Resultate lassen sich nun zum Dichloro-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III) Aussagen über den Mechanismus und die Kinetik des ersten Ligandaustausches mit Wasser oder Hydroxidionen und über die Hydrolysenprodukte in wässriger Lösung machen.

Mechanismus und Kinetik des ersten Hydrolysenschrittes:

Wir können zwischen Säuren- und Basenhydrolyse unterscheiden, je nachdem, ob ein Wassermolekül oder ein Hydroxidion die Partikel ist, die das aus dem Komplex austretende Chloridion ersetzt. Beide Hydrolysen lassen sich sowohl mit dissoziativer (S_{N1}), als auch mit bimolekularer (S_{N2}) Reaktionsfolge als Grenzformen formulieren. Die in Frage kommenden Substitutionsmechanismen sind auf Seite 46 zusammengestellt. Im Falle der Säurehydrolyse kann in einem auf die Substitution nachfolgenden Schritt der Basizität der Lösung entsprechend und infolge des Einflusses des positiven Metallions ein Proton abgespalten werden. Dieses pH-abhängige Protonierungsgleichgewicht (Gleichung 3) führt zum gleichen Hydrolysenprodukt wie die Basenhydrolyse.

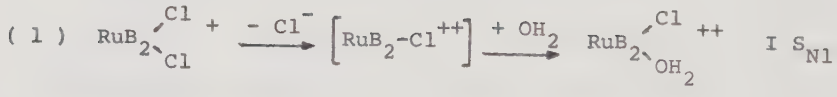
Im d i s s o z i a t i v e n Mechanismus führt der Austritt eines Chloridions aus der Koordinationsphäre des Rutheniums zu einem fünffachkoordinierten Komplex als Uebergangszustand. Im anschliessenden relativ schnellen Schritt wird die freigewordene Koordinationsstelle durch ein Wassermolekül (I, Säurehydrolyse) oder ein Hydroxidion (II, Basenhydrolyse) wieder besetzt.

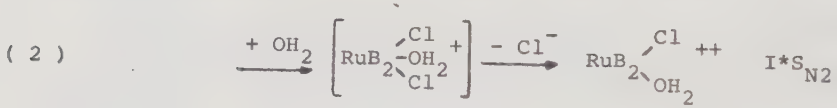
Der b i m o l e k u l a r e Mechanismus führt über einen siebenfach koordinierten Komplex: ein Wassermolekül (I*), respektive ein Hydroxidion (II*) schiebt sich im ersten Schritt in die Koordinationsphäre des Rutheniums ein und verdrängt im folgenden Schritt ein Chloridion.

Mögliche Mechanismen für den ersten Ligandaustausch

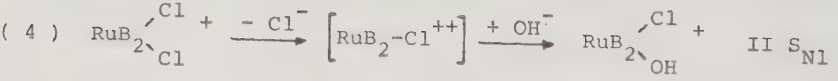
B = 2,2'-Bipyridyl [ ] = instabiles Zwischenprodukt

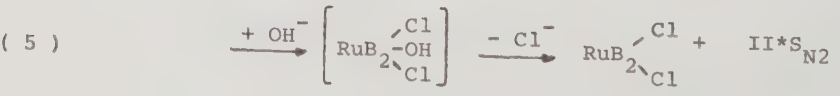
Säurehydrolyse





Basenhydrolyse





Sowohl für den S_{N1}- als auch den S_{N2}-Mechanismus müssen wir den Austritt des ersten Chloridions und wahrscheinlich auch den des zweiten als irreversibel betrachten, da die basische Hydrolyse bei konstantem pH vollständig abläuft. Wir führten deshalb alle Messungen bei der gleichen Chloridkonzentration durch (0,1 N). Die Ionenstärke betrug nahezu konstant 0,1.

Die Geschwindigkeitskonstanten bei 45° C bestimmten wir mit $10^{-2,35\pm0,04}$ sec^{-1} (k_a) für die Säurehydrolyse und mit $10^{+3,25\pm0,1}$ $Liter \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ (k_b) für die Basenhydrolyse, entsprechend der für eine kombinierte Säure- und Basenhydrolyse geltenden Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{dA}{dt} = k_a \cdot A + k_b \cdot A \cdot [OH^-],$$ wo A = Konzentration des $[Ru(bipy)_2Cl_2]^+$.

Die Gleichgewichtskonstante des auf die Säurehydrolyse folgenden Protonierungsgleichgewichtes (Gleichung 3) wurde mit $10^{-4,1\pm0,1}$ Mol/Liter bestimmt.

In unsern kinetischen Messungen war der Hydroxidionenverbrauch die Messgrösse. Da die Zwischenprodukte in zu vernachlässigenden Konzentrationen vorliegen, entspricht der Hydroxidionenverbrauch zu Beginn der Reaktion genau der Bildung von $[Ru(bipy)_2Cl(OH)]^+$, respektive der Abnahme der Summe von $[Ru(bipy)_2Cl_2]^+$ und $[Ru(bipy)_2Cl(OH_2)]^{2+}$. Infolge der vermehrten Bildung der letztgenannten Partikel im sauren Milieu werden scheinbar, aber nur scheinbar kleinere Werte für die Geschwindigkeitskonstante gemessen, was wir in der Auswertung berücksichtigt haben.

Unter pH 7 erfolgt der Ligandaustausch ausschliesslich als

Säurehydrolyse gemäss Mechanismus I oder I*. Bei höherem pH verläuft die Gesamtreaktion um den Betrag der Basenhydrolyse (Mechanismus II oder II*) schneller. Die Basenhydrolyse dominiert oberhalb pH 8,4.

Unsere experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante für die Basenhydrolyse (k_b) ist um einen Faktor $10^{5,6}$ grösser als die der Säurehydrolyse (k_a). Die entsprechenden Hydrolysenkonstanten für Pentammin-kobalt(III)-komplexe unterscheiden sich um Faktoren zwischen 10^5 und 10^6 (23). Allerdings ist ein Vergleich mit unserem System aber kaum möglich, da für die Amminkomplexe ein S_{N1} - Mechanismus der korrespondierenden Base (S_{N1} - k.B.) anzunehmen ist. Ein solcher Mechanismus lässt sich auf die Bipyridylchelate nicht übertragen.

Zunächst spricht die Geschwindigkeitsgleichung unserer Hydrolyse für einen bimolekularen Mechanismus. Hingegen lässt sich auch ein monomolekularer dissoziativer Mechanismus formulieren, wenn wir die Bildung eines Ionenpaares vor der Dissoziation annehmen. Es wäre denkbar, dass der $\left[Ru(bipy)_2Cl_2\right]^+$-Komplex im basischen Milieu mit einem Hydroxidion ein Ionenpaar bildet. Infolge der niedrigeren positiven Ladung des Zwischenzustandes ist in diesem Falle die Dissoziation eines Chloridions energetisch günstiger als ohne Ionenpaarbildung. Der zweite Term der Geschwindigkeitsgleichung, der die Hydroxidkonzentration enthält, bringt die Bildung des reaktionsfähigeren Ionenpaares zum Ausdruck. Die Beschleunigung der Hydrolyse bei höherem pH als 7 liesse sich damit auch als S_{N1} - Mechanismus erklären.

Hydrolysenprodukte:

Das sichtbare Spektrum des Hydrolysenproduktes zeigt eine starke Absorption in der Gegend von λ 650 nm, und die Lösung ist grün. Die Verdünnungsversuche haben deutlich gezeigt, dass das Beersche Gesetz bei diesem Extinktionsmaximum nicht erfüllt ist. Da in diesen Versuchen die Konzentration der andern Ionen ausser den Rutheniumkomplexen konstant gehalten worden sind (insbesondere in den sulfatenthaltenden Lösungen), muss daraus auf ein Gleichgewicht mit einem zweikernigen Komplex - ein höherkerniger dürfte wohl unwahrscheinlicher sein - geschlossen werden. Die Absorptionsbande um λ 650 nm muss dem binuklearen Komplex zugeordnet werden. Der Uebergang vom mononuklearen zum oxo- oder hydroxoverbrückten binuklearen Komplex geht sehr langsam vor sich. Bei höherer Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der mononuklearen Partikel.

Die Hydroxidaufnahme des hydrolysierenden Komplexes ist pH-abhängig; die Hydrolysenprodukte sind also je nach pH verschieden. Immer jedoch resultiert eine grüne Lösung mit der charakteristischen Bande. Der binukleare Komplex liegt demnach in verschieden protonierten Zuständen vor:

Oberhalb pH 7 werden zwei Hydroxidionen aufgenommen. Der mononukleare Komplex ist $\left[Ru(bipy)_2(OH)_2\right]^+$, für den binuklearen Komplex kommen $\left[HO(bipy)_2Ru\text{-}O\text{-}Ru(bipy)_2OH\right]^{2+}$ oder $\left[(bipy)_2Ru{=}(O)_2{=}Ru(bipy)_2\right]^{2+}$ in Frage.

Im pH - Bereich von 4 bis 4,5 wird bei der Hydrolyse ein

Hydroxid aufgenommen. Als mononuklearer Komplex ergibt sich $\left[Ru(bipy)_2OH(OH_2)\right]^{2+}$, als binuklearer Komplex sind $\left[(H_2O)(bipy)_2Ru\text{-}O\text{-}Ru(bipy)_2(OH_2)\right]^{4+}$ oder $\left[(bipy)_2Ru{=}(OH)_2{=}Ru(bipy)_2\right]^{4+}$ zu erwarten. In chloridreier, acetatgepufferter Lösung (pH 4,55) bestimmten wir die Gleichgewichtskonstante K_{bi} (definiert als Quotient der Konzentration der binuklearen durch das Quadrat der Konzentration der mononuklearen Partikel) bei 20° C mit 5434 = $10^{3,74}$ Liter/Mol und den molaren Extinktionskoeffizienten mit 19200 Liter·Mol^{-1}.cm^{-1}. Unter gleichen Verhältnissen, aber zusätzlich mit 0,034 M Sulfat (μ ca. 0,11) erhielten wir für K_{bi} 24930 = $10^{4,40}$ Liter/Mol und für ε_{650} 24500 Liter·Mol^{-1}.cm^{-1}. Sulfationen verschieben das Gleichgewicht zugunsten des binuklearen Komplexes. Wir interpretieren diese Beobachtung mit der Bildung eines Ionenpaares, das die hohe Ladung des binuklearen Komplexes teilweise kompensiert. Die Absorption dieses Ionenpaares ist intensiver, das Maximum liegt bei der gleichen Wellenlänge wie in nur Acetat enthaltender oder ionenfreier Lösung. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse wird durch Sulfat reduziert, was wir mit einem kinetisch stabilen Ionenpaar in Zusammenhang bringen.

Im pH-Bereich zwischen 4,5 und 7 stehen die erwähnten Komplexe miteinander im Gleichgewicht, zusätzlich sind in diesem Bereich die unsymmetrischen binuklearen Partikel $\left[HO(bipy)_2Ru\text{-}O\text{-}Ru(bipy)_2(OH_2)\right]^{3+}$ beziehungsweise $\left[(bipy)_2Ru\langle^{OH}_{O}\rangle Ru(bipy)_2\right]^{3+}$ in Betracht zu ziehen. Zum Vergleich sei erwähnt, dass der analoge diolverbrückte Eisen-

phenanthrolinkomplex zwei deutlich getrennte Titrationssprünge zeigt (3). Unser Hydrolysenprodukt gibt keine auswertbare Titrationskurve. Wir sehen dafür folgende Gründe: Die Titrationssprünge der mono- und binuklearen Partikel überlagern sich. Die Existenz von unsymmetrischen binuklearen Partikeln ist anzunehmen, ein mononukleares Analogon gibt es dafür nicht. Der binukleare Komplex lässt sich - so ist es zu erwarten - in zwei Stufen, der andere nur in einer titrieren. Weiter ist anzunehmen, dass die Gleichgewichtskonstante K_{bi} vom pH, beziehungsweise von den jeweilen existierenden verschieden protonierten Komplexen abhängt. Es liegt nahe, auf Grund der Ladungen den binuklearen Komplex im Gleichgewicht

$$2\left[Ru(bipy)_2OH(OH_2)\right]^{2+} \rightleftharpoons \left[(H_2O)(bipy)_2Ru\text{-}O\text{-}Ru(bipy)_2(OH_2)\right]^{4+} + H_2O$$

oder

$$\rightleftharpoons \left[(bipy)_2Ru{=}(OH)_2{=}Ru(bipy)_2\right]^{4+} + 2\,H_2O$$

als weniger begünstigt zu erwarten als in dem bei höherem pH zu formulierenden Gleichgewicht:

$$2\left[Ru(bipy)_2(OH)_2\right]^{+} \rightleftharpoons \left[HO(bipy)_2Ru\text{-}O\text{-}Ru(bipy)_2OH\right]^{2+} + H_2O$$

oder

$$\rightleftharpoons \left[(bipy)_2Ru{=}(O)_2{=}Ru(bipy)_2\right]^{2+} + 2\,H_2O$$

Da die Gleichgewichtseinstellung sehr langsam ist, erstaunt es nicht, dass die Titrationskurven verschiedener Lösungen keine übereinstimmenden Werte ergeben haben.

Im Bereich unter pH 4 ist die Existenz von $\left[(H_2O)(bipy)_2Ru\text{-}(OH)\text{-}Ru(bipy)_2(OH_2)\right]^{5+}$ (entsprechend 0,5 Hydroxid pro Ruthenium) und $\left[Ru(bipy)_2(OH_2)_2\right]^{3+}$ zu erwarten. Einen andern binuklearen Komplex zu formulieren, scheint uns nicht möglich. Die Chloridtitration im pH-Bereich von 1,9 bis 2,6 zeigt,

dass bei diesem pH das zweite Chloridion nur äusserst langsam freigesetzt wird, wobei unbestimmt ist, ob die Hydrolyse der zweiten Stufe vollständig abläuft.

Wie im Einleitungskapitel schon erwähnt (Seite 6), wurde in der Literatur ber bei λ 630 nm absorbierende Komplex mit $\left[Ru(bipy)_2(OH_2)_2\right]^{n+}$ bezeichnet (15). Mittels der Job-Methode der variierten Metall-Ligand-Verhältnisse konnte dort der Komplex als Bis-2,2'-bipyridyl-komplex bestimmt werden. Allerdings ist nicht erwähnt, ob die Bildung dieser grünen Partikel in Funktion der Molenfraktion hinsichtlich einer binuklearen Partikel geprüft worden ist. Unter günstigen Umständen - 1 : 2 - Komplex thermodynamisch mehr als die andern Komplexe begünstigt und Gleichgewicht zwischen der mono- und binuklearen Partikel - kann das Ergebnis der Job-Reihe diese Information liefern: Die Konzentrationen müssen so gewählt sein, dass in der Nähe des Molenverhältnisses 1 : 2 (für Metall : Ligand) vorwiegend der binukleare Komplex vorliegt. In stark von diesem Verhältnis 1 : 2 abweichenden Lösungen der Job - Reihe ist dann der absorbierende binukleare Komplex zugunsten des monomeren besonders schwach ausgebildet. In der erwähnten Arbeit stützt sich die Formel $\left[Ru(bipy)_2(OH_2)_2\right]^{3+}$ auf einen Perchloratniederschlag, welcher folgende Elementaranalyse ergab: C 29,77, H 3,12, N 6,95. Der Autor gibt nun für eine Substanz der Formel $Ru(bipy)_2(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ (ein Setzfehler ist durch die wiederholte Erwähnung ausgeschlossen) die berechneten Werte C 29,44, H 3,43, N 6,85 an, welche zwar mit der Analyse übereinzustim-

men scheinen. Wir überprüften diese kalkulierten Werte und erhielten C 31,37, H 2,90, N 7,32. Den gefundenen Werten näher kommt $Ru(bipy)_2(ClO_4)_3 \cdot 5H_2O$ mit C 29,96, H 3,27, N 6,99 oder als Beispiel für einen binuklearen Komplex $\left[(H_2O)(bipy)_2Ru\text{-}(OH)\text{-}Ru(bipy)_2(OH_2)\right](ClO_4)_5 \cdot 13H_2O$ mit C 29,82, H 3,94, N 6,95.

Obwohl wir den grünen Komplex für eine binukleare Partikel halten, ist ein Niederschlag eines mononuklearen Komplexes nicht ausgeschlossen, da ja beide Partikel miteinander im Gleichgewicht stehen, und jede von beiden die Möglichkeit zu einem schwerlöslichen Salz bietet. Wenn folglich der fragliche Niederschlag als einkernig beschrieben werden sollte, so steht dies nicht im Widerspruch mit unsern Ergebnissen.

6. Zusammenfassung

Kinetische Untersuchungen bei konstantem pH haben gezeigt, dass die erste Stufe der Hydrolyse des Dichloro-bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium(III)-komplexes (A) nach folgender Gleichung abläuft: $-\frac{dA}{dt} = k_a \cdot A + k_b \cdot A \cdot [OH^-]$.

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden bestimmt bei 45°C :

Säurehydrolyse: $k_a = 10^{-2,35 \pm 0,04}$ sec^{-1}

Basenhydrolyse: $k_b = 10^{+3,25 \pm 0,1}$ $Liter \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$.

Der Hydrolysenmechanismus wurde diskutiert.

Die spektroskopischen Resultate verdünnter Lösungen des vollständig hydrolysierten Komplexes sprechen für die Existenz binuklearer Komplexe. Die Konstante für das Gleichgewicht mono- zu binuklearer Partikel wurde mit $10^{3,74}$ (20° C, pH 4,55, Acetatpuffer), resp. mit $10^{4,40}$ Liter/Mol (20° C, pH 4,55, Acetatpuffer, 0,034 M Sulfat), die Extinktionskoeffizienten für die binukleare Partikel bei λ 650 nm mit 19200, resp. 24500 $Liter \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ bestimmt.

Die möglichen Gemische der Hydrolysenprodukte und der in der Literatur erwähnte grüne Bis-2,2'-bipyridyl-ruthenium-komplex wurden diskutiert.

7. Literatur

1 - W.W.Brandt, F.P.Dwyer, E.C.Gyarfas: Chem. Revs. 54, 959 (1954)

2 - F.P.Dwyer,D.P.Mellor: Chelating Agents and Metal Chelates, Acad. press Inc. New York 1964. (C.M.Harris, S.E.Livingstone Seite 112ff.)

3 - A.Jr.Gaines, L.P.Hammett, G.H.Walden: JACS 58, 1668 (1936)

4 - L. Michaelis, S. Granick: JACS 65, 481 (1943)

5 - F.P.Dwyer, H.A.Goodwin, E.C.Gyarfas: Aust. J. Chem. 16, 42 (1963)

6 - W.P.Griffith: Chemistry of the Rarer Platinum Metals, Interscience Publishers, London 1967.

7 - W.W.Brandt, G.F.Smith: Anal. Chem. 21, 1313 (1949)

8 - D.M.Hercules, F.E.Lytle: JACS 88, 4745 (1966)

9 - G.A.Crosby, W.G.Perkins, D.M.Klassen: J. Chem. Phys. 43, 1498 (1965)

10 - F.E.Lytle, D.M.Hercules: JACS 91, 253 (1969)

11 - J.N.Demas, T.F.Turner, G.A.Crosby: Inorg. Chem. 8, 674 (1969)

12 - C.F.Liu, N.C.Liu, J.C.Bailar: Inorg.Chem. 3,1085 (1964)

13 - F.P.Dwyer, H.A.Goodwin. E.C.Gyarfas: Aust. J. Chem. 16, 544 (1963)

14 - B. Bosnich, F.P.Dwyer: Aust. J. Chem. 19, 2235 (1966)

15 - R.R.Miller, W.W.Brandt, M.Puke: JACS 77, 3178 (1955)

16 - C.F.Liu, N.C.Liu, J.C.Bailar: Inorg.Chem. 3,1197 (1964)

17 - J.E.Fergusson, G.M.Harris: J. Chem. Soc. 1966, 1293

18 - J.Lewis, F.E.Mabbs, R.A.Walton: J. Chem. Soc. (A) 1967, 1366

19 - J.L.Howe, J.L.Howe, S.C.Ogburn: JACS 46, 335 (1924)

20 - F.Krauss, H. Kükenthal: Z. a. Ch. 137, 32 (1924)

21 - G.T.Morgan, F.H.Burstall: J. Chem. Soc. 1936, 41

22 - C.K.Jörgensen: Acta Chem. Scand. 10, 518 (1956)

23 - F.A.Cotton, G.Wilkinson: Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1968

8. curriculum vitae

Am 3. März 1943 wurde ich, Walter Holenstein, in Basel geboren. Nach vier Jahren Primarschule und acht Jahren Gymnasium in Basel, erhielt ich im Frühjahr 1962 das eidgenössische Maturitätszeugnis Typus A.

Im Sommersemester 1962 begann ich meine Studien an der Universität Basel zunächst mit Hauptfach Physik und ab Sommersemester 1963 mit Chemie als Hauptfach und erweiterter Mathematik als Wahlfach. Das erste Vordiplomexamen legte ich im Herbst 1964, das zweite im Herbst 1966 ab. Das Diplom in Chemie erwarb ich im Herbst 1967.

Anschliessend begann ich unter Herrn Prof. Dr. S. Fallab im Institut für anorganische Chemie der Universität Basel mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation.

Herrn Prof. Dr. S. Fallab möchte ich für sein Interesse an dieser Arbeit, seine Anregungen und die grosszügige Freiheit in der Wahl und Durchführung der Versuche danken. Herrn PD Dr. H. Sigel und Herrn PD Dr. A. Zuberbühler danke ich für die nützlichen Ratschläge und Gespräche. Mein Dank gilt weiter Herrn Dr. B. Prijs für seine sorgfältige Beratung in Nomenklaturfragen.

Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren und Dozenten: P.Baertschi, M.Brenner, P.Buchner, R.Conzelmann, M.Eichler, H.Erlenmeyer, S.Fallab, C.Grob, P.Hemmerich, H.Huber,P.Huber, T.Kaden, E.Miescher, R.Müller, P.Schiess, H.Seiler, B.Prijs, C.Tamm, M.Thürkauf, R.Wizinger.

Bönecke-Druck - Clausthal-Zellerfeld, Postfach 29